

Modellierung, Echtzeitsimulation und genaue Prognose der Lebensdauer und Kosten einer LFP-Batterie am Beispiel eines A- und C-Segment E-Autos

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und
Verfahrenstechnik
der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades
eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
Dr.-Ing.
genehmigte Dissertation

von

Abdul Waheed
aus
Faisalabad

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dieter Schramm
Prof. Dr.-Ing. Peter Kerstiens/ Prof. Dr.-Ing. Holger Hirsch
Tag der mündlichen Prüfung: 30. Mai 2016

Vorwort

Es ist mir eine riesen Freude meine Promotion abzuschließen. Allerdings ist mir auch bewusst, dass mir diese Ehre ohne eine Vielzahl von Menschen, die mich während meiner Promotion begleitet und unterstützt haben nicht zuteil geworden wäre. Daher möchte ich mich bei allen diesen Menschen bedanken.

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Westfälischen Hochschule Abt. Bocholt. Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Dieter Schramm für seinen wertvollen akademische Rat und seine persönliche Unterstützung als Erstgutachter.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Peter Kerstiens, meinem Zweitgutachter, sowohl für seine strategische und menschliche Unterstützung als auch für die wichtigen Impulse, während des gesamten Promotionsvorhabens, danken.

Herrn Prof. Dr. Gerd Wassenberg und Prof. Dr. Antonio Nisch danke ich für die Initialzündung und Motivation zur Durchführung der Promotion.

Ich bedanke mich bei Frau Dipl. Ing. Christine Büning, Herr Frank Büning B.Eng., Dipl.-Biol. Oliver Hagedorn, Herr Dipl. Ing. Olaf Scholten, Dipl. Ing. André Kubasch, André Schwack M.Eng. und Dipl. Ing. Martin Koppers an denen ich mich immer bezüglich technischer oder organisatorischer Fragestellungen wenden konnte und die stets ein offenes Ohr für mich hatten.

Ich danke der Erich-Becker-Stiftung, die sich finanziell an meinem Projekt beteiligte und ohne der ein erfolgreicher Abschluss nicht möglich gewesen wäre.

Außerdem möchte ich mich bei dem Unternehmen Benning für die finanzielle und fachliche Unterstützung bedanken. Hätte das Unternehmen Benning mich nicht unterstützt, wäre meine Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Ich danke der Hans-Böckler-Stiftung, die sich im Rahmen eines Promotionsstipendiums finanziell an meiner Arbeit beteiligte und ohne der ein erfolgreicher Abschluss nicht möglich gewesen wäre. Dabei gilt mein ganz besonderer Dank der Kollegin Iris Henkel und den Kollegen Werner Fiedler.

Meine besondere Anerkennung gilt allen studentischen Mitarbeitern, die mich während der Promotion unterstützt haben. Hervorheben möchte ich hierbei Abdul Baseer M. Eng., Marc Lehmkuhl B.Eng. und Eugen Schäfer.

Ich danke meinem Freund Mathias Lüdike M.Eng., der mir stets Mut zugesprochen

und mich in meiner Arbeit bestärkt hat.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Ehefrau Bernadette Waheed, die während der gesamten Promotion mir den Rücken gestärkt hat und mir in Krisen mit Rat und Tat zur Seite stand.

Und nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die in jeglicher Hinsicht die Grundsteine für meinen Weg gelegt haben.

Kurzzusammenfassung

Seit einigen Jahren rückt das E-Auto immer weiter in den Fokus der Öffentlichkeit. Durch diese Technologie sollen Alternativen zu konventionellen Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor entstehen und zugleich soll eine Unabhängigkeit von politisch instabilen Erdöl liefernden Ländern geschaffen werden. Ein weiterer wichtiger Grund für diesen Trend ist jedoch auch die Verringerung des CO₂-Ausstoßes, um so dem damit verbundenen Klimawandel entgegenzuwirken. Bei Einsatz von regenerativen Energiequellen wie Wind- oder Sonnenenergie wurde der CO₂-Ausstoß von E-Autos vollständig vermieden.

Aus Verbrauchersicht hat das E-Auto allerdings zurzeit zwei wesentliche Nachteile: Erstens sind die Anschaffungskosten für eine Lithium-Ionen-Batterie sehr hoch. Nach Ende ihrer Lebensdauer muss die Lithium-Ionen-Batterie zudem wieder ausgetauscht werden, wodurch weitere zusätzliche Kosten entstehen. Zweitens beträgt die Reichweite eines durchschnittlichen E-Autos 150 km und halbiert sich im Winter (Koppers; Schramm 2014).

In dieser Arbeit wird daher ein semi-empirisches thermoelektrisches Modell einer 50 Ah Lithium-Eisenphosphat-Batteriezelle (LFP-Batteriezelle) in SimulationX erstellt. Das R_{int} -Modell beschreibt das elektrische Verhalten der LFP-Batteriezelle. Die elektrischen Parameter wie die offene Klemmspannung U_{oc} , der Ladewiderstand R_{ch} und der Entladewiderstand R_{disch} werden bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen (0 °C, 25 °C, 40 °C) und Entladetiefen (0/ 0,2/ 0,4/ 0,6/ 0,8/ 1) mittels XCTS-Batterietestsystem bestimmt. Das thermische Modell berücksichtigt dabei die Wärmeaufnahme bzw. -abgabe über Wärmeleitung, Wärmekonvektion, Wärmestrahlung sowie den Einfluss einer internen Wärmequelle. Die erforderlichen thermischen Parameter wie Wärmeleitfähigkeit λ , Wärmekapazität c_p und Emissionskoeffizient ϵ werden durch die in der Fachliteratur bekannten theoretischen Methoden erfasst.

Außerdem berücksichtigt das Modell die kalendarische und zyklische Alterung der LFP-Batteriezelle und ist modular aufgebaut. Die Ermittlung der kalendarischen und zyklischen Alterung der LFP-Batteriezellen erfolgt an einem Batterieprüfstand bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen (0 °C, 25 °C, 40 °C), Entladeströmen (25 A, 50 A, 100 A), Entladetiefen (0,2/ 0,5/ 0,8) sowie Ladezustandsbereichen (1-0,8/ 1-0,5/ 1-0,2). Durch die modulare Gestaltung kann überdies eine LFP-Batterie mit beliebiger Anzahl von LFP-Batteriezellen generiert werden.

Anschließend wird das Batteriemodell von SimulationX über eine S-function nach Matlab/Simulink exportiert und auf Echtzeitfähigkeit geprüft.

Der wissenschaftliche Beitrag dieser Arbeit besteht somit in der gesamtheitlichen Betrachtung und Auslegung einer LFP-Batterie für ein Minicar E-Auto (A-Segment) und ein unteres Mittelklasse E-Auto (C-Segment) hinsichtlich Lebensdauer, Batteriepackaging (d.h. der Zellenanzahl), Wärmeentwicklung, Fahrzeugreichweite sowie Batteriekosten.

Abstract

Since the past few years, the electric car has moved more and more into the focus of public interest. Through this technology, new alternatives to conventional vehicles with combustion engines should be developed and thereby independence from politically unstable oil supplying countries should be achieved. Another important reason for this trend, however, is also the reduction of the CO₂ emission in order to mitigate the associated climate change. When renewable energy sources like wind or solar power are used, the CO₂ emission of electric cars is even reduced to zero.

Yet, from the customer's perspective, at present, the electric car has two fundamental disadvantages: Firstly, the acquisition costs for a Lithium-Ion battery are very high and after its lifecycle has expired, the Lithium-Ion battery has to be replaced, causing further additional costs. Secondly, the reach of an average electric car amounts to 150 km, a distance which is reduced by half in winter (Koppers; Schramm 2014).

Therefore, in this thesis, a semi-empirical thermo-electrical model of a 50 Ah Li-ion Iron Phosphate Cell (LFP battery cell) is designed with SimulationX. The resulting R_{int} model describes the electric behaviour of the LFP battery cell. The electrical parameters like the open circuit voltage U_{oc} , the charging resistor R_{ch} and the discharge resistor R_{disch} are determined at different ambient temperatures (0 °C, 25 °C, 40 °C) and at different depths of discharge (0/ 0.2/ 0.4/ 0.6/ 0.8/ 1) using the XCTS Battery Test System. The thermal model, on the other hand, takes into consideration heat absorption respectively heat emission through heat conduction, thermal convection, thermal radiation or the respective influence of an internal heat source. The needed thermal parameters like the heat conductivity λ , the thermal capacity c_p and the coefficient of emission ε are measured by means of the theoretical methods that are commonly known in the scientific literature.

Furthermore, the here elaborated model takes into account the calendrical and cyclical aging of the LFP battery cell and is based on a modular design. By means of a battery test station, the calendrical and cyclical aging of the LFP battery cells is measured at different ambient temperatures (0 °C, 25 °C, 40 °C), for different discharging currents (25 A, 50 A, 100 A), at different depths of discharge (0.2/ 0.5/ 0.8) and with respect to different charging state ranges (1-0.8/ 1-0.5/ 1-0.2). Besides, and due to the modular structure, the LFP battery can be designed for any number of LFP battery cells.

In a next step, using an S-function, the battery model is exported from SimulationX to

Matlab/Simulink and tested for its real-time capability.

Hence, the scientific contribution of the present thesis consist in its holistic assessment and dimensioning of an LFP battery for an electric mini car (in the A Class segment) and for an electric lower mid-range car (in the C Class segment) with respect to battery life cycle, battery packaging (i.e. the number of battery cells), heat development, vehicle range and battery costs.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	IX
Formelzeichen	XII
Verwendete Abkürzungen.....	XIV
1 Einleitung, Stand der Technik und Zielsetzung	1
1.1 Lithium-Ionen-Batteriezelle	3
1.2 Elektroauto	6
1.2.1 Serienfahrzeuge	7
1.2.2 Antriebsstrangkonfigurationen.....	9
1.3 Stand der Technik bei thermoelektrischen Batteriemodellen.....	12
1.4 Zielsetzung	13
1.5 Gliederung der Arbeit	14
2 Grundlagen der Modellierung einer Lithium-Ionen-Batteriezelle	15
2.1 Elektrische Modellierung.....	15
2.1.1 R_{int} -Modell	16
2.1.2 RC-Modell	18
2.1.3 Thévenin-Modell.....	19
2.1.4 PNGV-Modell	20
2.1.5 Double-Polarization-Modell	20
2.2 Thermische Modellierung	23
2.2.1 Wärmeleitung	23
2.2.2 Wärmekonvektion.....	24
2.2.3 Wärmestrahlung.....	24
2.2.4 Wärmequelle	25
2.2.5 Biotzahl	25
2.2.6 Numerisches Modell.....	26
2.3 Kalendarische und zyklische Alterung	28
3 Erfassung der Parameter mittels semi-empirischer Untersuchung	30
3.1 Aufbau und Funktion des Batterieprüfstands.....	30
3.1.1 Wasserkühlung LFP-Batteriezellen	31
3.1.2 Überwachung von Spannung, Strom und Temperatur	33
3.1.3 Testreihe zur kalendarischen Alterung	33
3.1.4 Testreihe zur zyklischen Alterung.....	34
3.2 Erfassung der Parameter mittels des elektrischen Modells	39

3.2.1	Offene Klemmspannung und Kapazität.....	40
3.2.2	Entlade- und Ladewiderstand.....	41
3.3	Erfassung der Parameter mittels des thermischen Modells.....	43
3.3.1	Spezifischer Wärmeleitkoeffizient in x-Richtung.....	44
3.3.2	Spezifischer Wärmeleitkoeffizient in y-Richtung.....	45
3.3.3	Wärmeübertragungszahl freie Konvektion	47
3.3.4	Emissionskoeffizient Strahlung.....	50
3.3.5	Spezifische Wärmekapazität	50
3.3.6	Biotzahl der LFP-Batteriezelle	52
3.3.7	Thermischer Kontaktwiderstand.....	52
3.4	Erfassung der Parameter der kalendarischen und zyklischen Alterung.....	53
3.4.1	Messdaten bei der kalendarischen Alterung.....	53
3.4.2	Messdaten bei der zyklischen Alterung	56
4	Modellerstellung in SimulationX	62
4.1	Modell.....	62
4.2	Leistungsprofil	63
4.3	Elektrisches Modell der LFP-Batterie	63
4.4	Thermisches Modell der LFP-Batterie	63
4.5	Zyklenzahl und Temperaturprofil	65
5	Validierung des Modells.....	66
5.1	Versuchsaufbau des Batterietestsystems.....	66
5.2	Einfacher Lade- und Entladezyklus	66
5.2.1	Validierung der Spannung.....	67
5.2.2	Validierung des Stroms	68
5.2.3	Validierung der Temperatur.....	69
5.3	Neuer Europäischer Fahrzyklus (NEFZ).....	70
5.3.1	Validierung der Spannung.....	72
5.3.2	Validierung des Stromes	73
5.3.3	Validierung der Temperatur.....	74
5.4	Temperaturgradient der LFP-Batterie.....	76
6	Lebensdauer der LFP-Batteriezelle.....	80
6.1	Ermittlung der Lebensdauer	80
6.1.1	Kombinationsmöglichkeiten der kalendarischen und der zyklischen Alterung	80
6.1.2	Zusammenstellung der LFP-Batterie.....	82

6.1.3	Durchschnittliche Umgebungstemperatur im Jahr	83
6.1.4	Konfiguration und Fahrprofil des E-Autos in Advisor	84
6.1.5	Ergebnis für die Lebensdauer der LFP-Batteriezelle in den E-Autos	86
6.2	Kosten der LFP-Batteriezelle	93
6.3	Gesamtauswertung der LFP-Batteriezelle	94
7	Implementierung des thermoelektrischen Modells in Matlab/Simulink ...	96
7.1	Modellexport von SimulationX nach Matlab/Simulink	96
7.2	Überprüfung der Echtzeitfähigkeit in Matlab/Simulink	96
7.3	Implementierung in Echtzeit-Modellen von E-Autos	97
8	Zusammenfassung und Ausblick	99
9	Literaturverzeichnis	102
10	Anhang	106
10.1	Validierung Spannung, Strom, Temperatur bei 284,5 K	106
10.2	Validierung Spannung, Strom, Temperatur bei 306K	108

Formelzeichen

Verwendete Symbole	Bezeichnung	Einheit
A	Wärmeübertragungszahl	$[\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})]$
A_{cal}	kalendarische Alterung	[1]
A_{cyc}	zyklische Alterung	[1]
$A_{\text{cyc,a}}$	gesamte zyklische Alterung	[1]
C	Kapazität	[As]
C_c	Kondensator Kapazität	[F]
C_{irv}	irreversible Kapazität	[As]
c_p	spezifische Wärmekapazität	$[\text{J}/(\text{K kg})]$
C_{th}	Wärmekapazität	$[\text{J}/\text{K}]$
d	Durchmesser	[m]
DOD	Entladetiefe	[-]
$E(T)$	emittierte Strahlung	[W]
$E_s(T)$	emittierte Strahlung schwarzer Körper	[W]
I_L	Strom	[A]
m	Masse	[kg]
P	Leistung	[W]
Q	Wärme	[J]
\dot{Q}	Wärmestrom	[W]
R	Widerstand	$[\Omega]$
r	Radius	[m]
R_c	Kondensatorwiderstand	$[\Omega]$
R_{ch}	Ladewiderstand	$[\Omega]$
R_{con}	thermischer Kontaktwiderstand	$[\text{K}/\text{W}]$
$R_{\text{con,spez}}$	spez. thermischer Kontaktwiderstand	$[\text{m}^2 \text{K}/\text{W}]$
R_{disch}	Entladewiderstand	$[\Omega]$
R_e	Endwiderstand	$[\Omega]$
R_t	Abschlusswiderstand	$[\Omega]$
R_0	Innenwiderstand	$[\Omega]$
T	Temperatur	[K]
SOC	Ladezustand	[-]
SOH	Gesundheitszustand	[-]
t	Zeit	[s]
U	Spannung	[V]

U_{oc}	ideale Spannungsquelle	[V]
U_L	Klemmspannung	[V]
V	Volumen	[m ³]
δ	Ausgangslänge	[m]
ΔI_{abs}	absoluter Stromfehler	[A]
ΔI_{rel}	relativer Stromfehler	[%]
ΔT_{abs}	absoluter Temperaturfehler	[K]
ΔT_{rel}	relativer Temperaturfehler	[%]
ΔU_{abs}	absoluter Spannungsfehler	[V]
ΔU_{rel}	relativer Spannungsfehler	[%]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/(m·K)]
λ_{Fl}	Wärmeleitfähigkeit des Fluids	[W/(m·K)]
λ_w	Wellenlänge	[nm]
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante (5,67e-8)	[W/(m ² ·K ⁴)]

Verwendete Abkürzungen

Ag	Silber
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumdioxid
BEV	Battery Electric Vehicle
BMS	Batteriemanagementsystem
CC	Constant Current
Cu	Kupfer
CV	Constant Voltage
DEC	Diethylkarbonat
DOD	Depth of Discharge
DP-Modell	Double-Polarization-Modell
E-Auto	Elektroauto
EC	Ethylenkarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
Fe	Eisen
Gr	Grashof-Zahl
H ₂	Wasserstoff
HEV	Hybrid Electric Vehicle
LFP	Lithium-Eisenphosphat
Li	Lithium
LiFePO ₄	Lithium-Eisenphosphat
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Lithium-Titanat
LiCoO ₂	Lithium-Kobaltoxid
LiMnO ₄	Lithium-Mangan-Spinell
LiNiO ₂	Lithium-Nickeloxid
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
Ni	Nickel
NiCd	Nickel-Cadmium
NiMH	Nickel-Metallhydrid
NREL	National Renewable Energy Laboratory
Nu	Nußelt-Zahl
OCV	Open Circuit Voltage
PAN	Polyacrylonitril
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PHEV	Plug-In-Hybrid Electric Vehicle

PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylensulfid
Pr	Prandtl-Zahl
PVDF	Polyvinylidenfluorid
Ra	Rayleigh-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
SEI	Solid Electrolyte Interface
SiO ₂	Siliziumoxid
SOC	State of Charge
SOH	State of Health
TET	Task Execution Time
Ti	Titan
VC	Vinylidencarbonat

1 Einleitung, Stand der Technik und Zielsetzung

In den letzten Jahren hat der globale Primärenergieverbrauch stark zugenommen und dadurch auch der CO₂-Ausstoß (Andruleit 2013). Obwohl Öl- und Gaspreise zwischen 2014/15 kurzfristig gesunken sind, sind sie doch, langfristig betrachtet, gestiegen (Statistisches Bundesamt 2015). Die Vorkommen an fossilen Brennstoffe werden in absehbarer Zeit erschöpft sein. Demzufolge wird derzeit weltweit der Fokus auf die CO₂-Reduzierung, die Energieeffizienz und die Gewährleistung der Mobilität für die Zukunft gelegt (Thaer 2015).

Eine wichtige Maßnahme zur Reduzierung des CO₂-Ausstoßes ist das im Februar 2005 in Kraft getretene Kyoto-Protokoll. Es wurde von 55 Staaten unterzeichnet, die mehr als 55 % des CO₂-Ausstoßes verursachen. Das Ziel bestand darin, bis zum Jahr 2012 den CO₂-Ausstoß im Vergleich zum Jahr 1990 um 20 % zu reduzieren. Deutschland hat seinen CO₂-Ausstoß um 26 % reduziert und damit das Ziel sogar übertroffen. 2012 wurde auf der UN-Klimakonferenz in Doha eine Verlängerung des Vorhabens bis zum Jahr 2020 beschlossen (Kyoto-Protokoll II). Allerdings unterzeichneten nur noch 37 Staaten, die 15 % der weltweiten Emissionen verursachen (Donner 2015), dieses Kyoto-Protokoll II.

Des Weiteren wurde in Deutschland eine Energiewende eingeleitet. Das Ziel der Energiewende ist die Abschaltung des letzten Kernkraftwerks bis 2022. Darüber hinaus soll die Stromversorgung im Jahr 2050 zu 80 % aus erneuerbaren Energien stammen. Aktuell werden 25 % des Stromes in Deutschland aus Sonne, Wind oder Biomasse (Bundesministerium für Wirtschaft und Energie 2015) erzeugt. Die Elektromobilität ist ein Teil der Energiewende. „Der Betrieb von Elektroautos (E-Autos) erzeugt insbesondere in Verbindung mit regenerativ erzeugtem Strom deutlich weniger CO₂. Zusätzlich können E-Autos mit ihren Energiespeichern die unvermeidlichen Schwankungen von Wind- und Sonnenenergie künftig ausgleichen (Smart Grid) und so den Ausbau und die Marktintegration dieser volatilen Energiequellen unterstützen“ (Nationale Plattform Elektromobilität 2014).

Im Mai 2010 hatte Kanzlerin Merkel die Nationale Plattform Elektromobilität (NPE) begründet. In diesem Gremium sind 150 Fachleute aller wichtigen Industriebranchen vertreten. Ziel ist es, die deutsche Industrie zum internationalen Leitanbieter zu machen und bis 2020 mindestens eine Million E-Autos auf deutsche Straßen zu bringen (Nationale Plattform Elektromobilität 2014). Außerdem soll durch diese

Maßnahme eine Unabhängigkeit von Erdöl und politisch instabilen Lieferländern erreicht werden (Böcker 2010).

Auch die Automobilindustrie will mithilfe der Elektromobilität zur Umsetzung der oben angeführten Ziele beitragen. Das E-Auto minimiert den lokalen CO_2 -Ausstoß und stellt auch eine alternative Lösung zu konventionellen Fahrzeugen dar. So werden schon beim Einsatz nur eines zusätzlichen Elektromotors in einem Hybridfahrzeug signifikante CO_2 - sowie Kraftstoffmengen eingespart. Betrachtet man ein reines E-Auto, so kann der CO_2 -Ausstoß durch den Einsatz regenerativer Energien zur Aufladung einer Lithium-Ionen-Batterie sogar nahezu auf null herabgesetzt werden (Wendl 2009).

Aktuell weist die Lithium-Ionen-Batterie im Vergleich zu einer Blei-, NiCd- oder NiMH-Batterie sowohl die höchste spezifische Energiedichte als auch die höchste spezifische Leistungsdichte auf. Dies ist im nachfolgenden Ragone-Diagramm dargestellt, Abbildung 1.1.

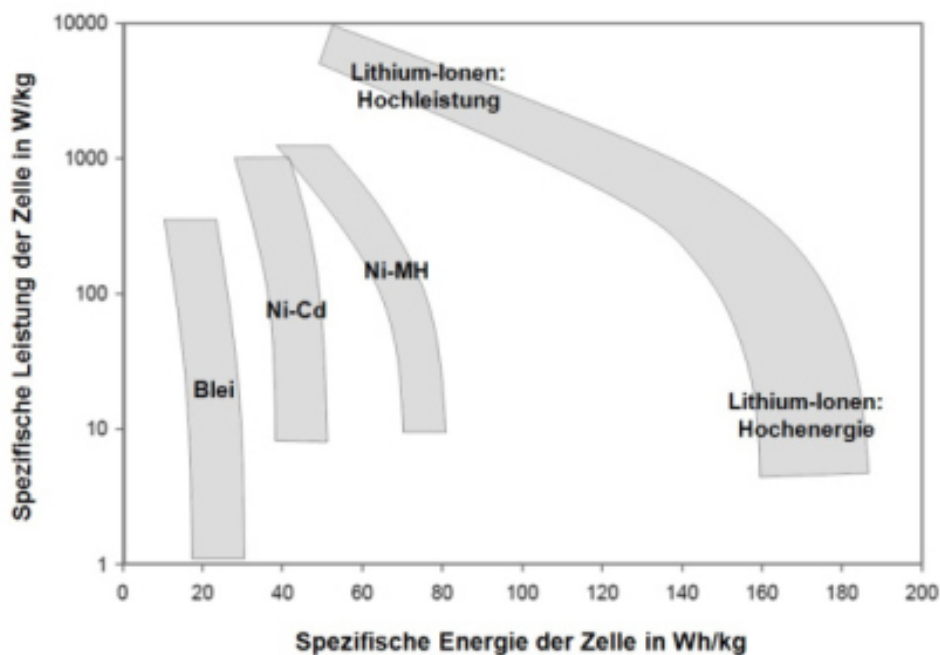


Abbildung 1.1: Spezifische Energie und spezifische Leistung verschiedener Batterietechnologien, dargestellt in einem Ragone-Diagramm (Loges 2013)

Außerdem besitzt die Lithium-Ionen-Batterie eine hohe Lebensdauer. Aufgrund der oben genannten Vorteile werden Lithium-Ionen-Batterien in Kameras, Laptops, Smartphones sowie in Hybrid- und E-Autos eingesetzt (Kickelbick 2008). Somit werden Lithium-Ionen-Batterien im aktuell anwachsenden Markt der E-Autos einen

wesentlichen Anteil besitzen (AKKU-abc 2013).

Im privaten Bereich lag laut Bundeskraftfahrtamt am 1. Januar 2015 der Bestand an zugelassenen E-Autos bei 19.000 Fahrzeugen von insgesamt über 44,4 Millionen zugelassenen Pkw in Deutschland. Die Zurückhaltung der Verbraucher ist auf die hohen Kosten der Lithium-Ionen-Batterie zurückzuführen, aber auch auf deren begrenzte Kapazität und lange Ladedauer. Die Batterieeigenschaften machen derzeit die Hauptnachteile von elektrischen im Vergleich zu konventionellen Fahrzeugen aus. Sie verursachen eine geringere Reichweite und hohe Anschaffungskosten (Peters 2010).

Zusätzlich haben alle derzeitigen E-Autos das Problem, dass im Winter aufgrund der niedrigen Temperaturen die Reichweite im Vergleich zur offiziellen Reichweite deutlich abnimmt. Ursache hierfür ist einerseits der steigende Innenwiderstand der Lithium-Ionen-Batterie und andererseits die Notwendigkeit der Erwärmung des Innenraums des E-Autos in der kalten Jahreszeit. Aufgrund der niedrigen Temperaturen wird der Elektrolyt zähflüssiger und dadurch steigt der Innenwiderstand der Lithium-Ionen-Batterie. Somit liefert die Lithium-Ionen-Batterie weniger Ladung bei gleichzeitig geringerem Wirkungsgrad. Die Erwärmung des Innenraums durch die Heizung benötigt ebenfalls sehr viel Energie, welche dann bei der Fahrzeugreichweite fehlt (Koppers; Schramm 2014).

Bei hohen Temperaturen, wie im Sommer, altert die Lithium-Ionen-Batterie schneller mit der Folge irreversibler Kapazitätsverluste (Kassem 2012). Grundsätzlich gilt laut dem Arrhenius-Gesetz: Wenn die Temperatur der Lithium-Ionen-Batterie um 10 K steigt, altert sie doppelt so schnell (Jossen 2006). Die Lithium-Ionen-Batterie ist am Ende ihrer Lebensdauer angelangt, sobald sie nach dem Laden nur noch 80 % ihrer ursprünglichen Kapazität enthält (Broussely 2007).

Außerdem sind die Anschaffungskosten und Betriebskosten für ein E-Auto im Vergleich zu einem konventionellen Fahrzeug mit Verbrennungsmotor bis zu einem Faktor von drei höher, wobei die Lithium-Ionen-Batterie die teuerste Komponente darstellt (Sammer 2011).

1.1 Lithium-Ionen-Batteriezelle

Die kleinste Einheit einer Batterie ist die galvanische Zelle. Diese Bezeichnung ist auf den Namen des italienischen Arztes Luigi Galvani zurückzuführen. Er entdeckte Ende des 18. Jahrhunderts, dass an Froschschenkeln durch Berührung mit

verschiedenen Elektroden und Elektrolyten – infolge einer Redoxreaktion – eine Muskelkontraktion herbeigeführt wird. Er deutete diese Redoxreaktion jedoch als Tierelektrizität, was sich später als falsch erwies (Jossen 2006; Retzbach 2008).

Die eigentliche Entwicklung der Batterie geht auf Alessandro Volta zurück (Jossen 2006; Retzbach 2008). Er entdeckte ungefähr im Jahr 1800, dass zwischen zwei metallischen Elektroden, umgeben von einem Elektrolyt, elektrischer Strom fließt. Die ersten von Volta entwickelten Batterien konnten nur entladen werden. Dieser Batterietyp wird auch als Primärbatterie bezeichnet.

Die ersten wiederaufladbaren Bleizellen, die auch als Sekundärbatterien bezeichnet werden wurden unabhängig voneinander, von dem deutschen Mediziner und Physiker Wilhelm Josef Sinsteden im Jahr 1854 und dem französischen Physiker und Paläontologen Raymond Louis Gaston Planté im Jahr 1859 entwickelt (Jossen 2006).

Erst im Jahr 1899 wurde die erste wiederaufladbare Nickel-Cadmium-Zelle (NiCd-Zelle) von dem Schweden Waldemar Jungener entwickelt. Die NiCd-Zelle zeichnete sich im Vergleich zur Bleizelle unter anderem durch eine höhere gravimetrische Energiedichte aus.

Erst durch die technische Entwicklung und Nutzung von elektronischen Geräten in den 1970er- und 1980er-Jahren des 20. Jahrhunderts entstand die Notwendigkeit von wiederaufladbaren Batteriezellen mit höherer Energiedichte. Dies führte zur Entwicklung der heute bekannten Nickel-Metallhydrid-Zellen (NiMH-Zellen), die hauptsächlich von der Firma Philips in den Markt eingeführt wurde. Da die europäischen Unternehmen wenig Interesse an dieser Technologie hatten und darin nicht investieren wollten, nahm sich das japanischen Ministerium für Wirtschaft, Handel und Industrie der Förderung dieser Technologie an, die dazu führte, dass 1990 marktreife NiMH-Zellen und 1991 marktreife Lithium-Ionen-Batteriezellen von japanischen Firmen verkauft werden konnten (Jossen 2006; Yoshio 2009).

Batterietypen

Alle Batterien lassen sich grundsätzlich in drei Basistypen einteilen: Primär-, Sekundär- und Redox-Flow-Batterien. Eine Primärbatterie zeichnet sich dadurch aus, dass sie nach einmaligem Gebrauch nicht wiederverwendet bzw. -aufgeladen

werden kann. Der Energiespeicher und der Energiewandler befinden sich in einem Batteriemantel. Die Sekundärbatterie wird auch als Akkumulator bezeichnet. Beim Akkumulator kann der Energiespeicher mehrmals geladen und entladen werden. Ähnlich wie bei einer Primärbatterie befinden sich der Energiespeicher und der Energiewandler innerhalb des Batteriemantels. Bei einer Redox-Flow-Batterie hingegen ist das Speichermedium flüssig, und der Energiespeicher wird extern angebracht (Jossen 2006; Wallentowitz 2010).

Der Begriff „Batterie“ bezeichnet eine Kombination mehrerer Batteriemodule. In einem Batteriemodul befinden sich wiederum einzelne Batteriezellen. Die Batteriezelle ist die kleinste Einheit einer Batterie. Nachfolgend werden alle Betrachtungen in Bezug auf eine wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batteriezelle angestellt und anschließend durch entsprechende Verschaltung (Reihen- und Parallel-Schaltung) auf die gesamte Batterie hochgerechnet.

Aufbau und Funktion

In einer Lithium-Ionen-Batteriezelle wird während des Entladevorgangs chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Beim Ladevorgang ist es umgekehrt. Die Lithium-Ionen-Batteriezelle setzt sich aus einer Anode¹, dem Elektrolyt, dem Separator, der Kathode² und den jeweiligen Ableitern an der Anode und Kathode zusammen. Die Abbildung 1.2 zeigt den Aufbau einer Lithium-Ionen-Batteriezelle.

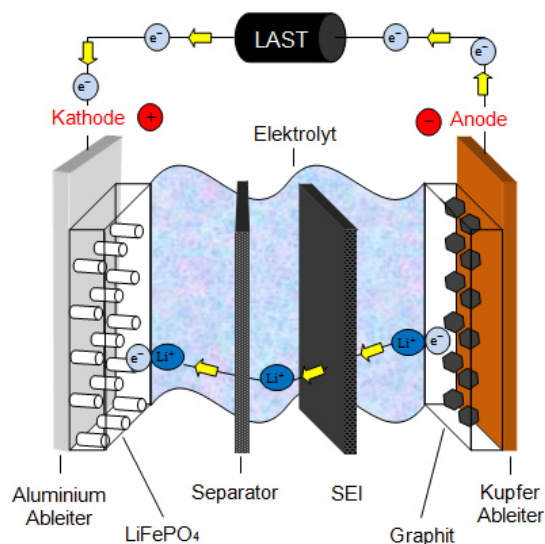


Abbildung 1.2: Aufbau einer Lithium-Ionen-Batteriezelle (Wallentowitz 2010)

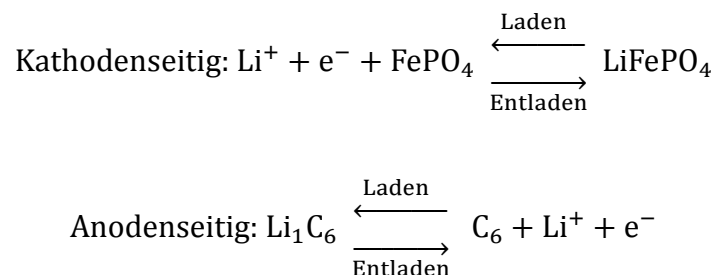
¹ Negative Elektrode.

² Positive Elektrode.

Wenn eine Last zwischen der Anode und Kathode liegt, findet am Aktivmaterial der Kathode eine Reduktion und am Aktivmaterial der Anode eine Oxidation statt. Diese Gesamtreaktion ist auch bekannt als Redoxreaktion. Hierbei nimmt die positive Elektrode über einen Aluminium-Ableiter Elektronen auf³ und die negative Elektrode gibt über einen Kupfer-Ableiter Elektronen ab⁴. In der Lithium-Ionen-Batteriezelle findet der Ladungsausgleich über Lithium-Ionen (Li^+) statt. Diese gelangen durch den Elektrolyt von der Anode durch den SEI⁵-Film sowie den Separator zur Kathode. An der Kathode reagieren die Lithium-Ionen mit den Elektronen und lagern sich dort in das Metalloxidgitter ein. Dieser Einlagerungsprozess wird auch als Interkalation bezeichnet. Beim Laden findet der Prozess in umgekehrter Richtung statt, und die Lithium-Ionen lagern sich in das Graphitgitter ein (Wallentowitz 2010).

Der Separator hat die Aufgabe, einen Kurzschluss zwischen der Anode und der Kathode zu vermeiden. Ein Kurzschluss hätte einen zu hohen Strom zur Folge, der die Brandgefahr bei der Lithium-Ionen-Batteriezelle erhöhen würde (Jossen 2006; Kickelbick 2008; Mikolajczak 2011; Retzbach 2008).

In der in Abbildung 1.2 dargestellten Lithium-Ionen-Batteriezelle besteht die Kathode aus Lithiumeisenphosphat und die Anode aus Graphit. Hier laufen anoden- und kathodenseitig die folgenden chemischen Reaktionen ab (Kickelbick 2008):



Wie aus der Abbildung zum Aufbau einer Lithium-Ionen-Batteriezelle zu erkennen ist, stellen Lithium-Ionen üblicherweise die aktive Spezies dar, bilden aber nicht das Aktivmaterial der Anode und/oder Kathode (Jossen 2006).

1.2 Elektroauto

Die Geschichte der E-Autos reicht bis zum Ende des 19. Jahrhunderts zurück. Anfang des 20. Jahrhunderts wurden die E-Autos aufgrund der schweren Akkus und

³ Der Vorgang der Aufnahme von Elektronen wird als Reduktion bezeichnet.

⁴ Der Vorgang der Abgabe von Elektronen wird als Oxidation bezeichnet.

⁵ SEI = Solid Electrolyte Interface (feste Elektrolyt-Grenzschicht).

geringeren Reichweiten von Verbrennungskraftmaschinen verdrängt. Mit der Entwicklung und Verbesserung der Lithium-Ionen-Batterie wird die Entwicklung von E-Autos seit einigen Jahren wieder verstärkt vorangetrieben.

1.2.1 Serienfahrzeuge

Aktuell gibt es mehrere Serienfahrzeuge im Bereich der Elektromobilität mit unterschiedlichen Reichweiten.

Das Tesla Model S hat eine Lithium-Ionen-Batterie mit 85 kWh Energie und einen Elektromotor mit 310 kW Leistung. Die offizielle Reichweite des Fahrzeugs beträgt bei moderaten Umgebungstemperaturen (25 °C) 502 km. Bei niedrigen Temperaturen um 0 °C im Winter verkürzt sich die Reichweite auf 206 km.



Abbildung 1.3: Tesla Model S (Voelcker 2014)

Somit reduziert sich die offizielle Reichweite im Winterbetrieb auf 41 % der Reichweite bei normalen Temperaturen (Heide 2014). Die Anschaffungskosten liegen bei ca. 85.000 EUR (Sommer 2012).

Der BMW i3 besitzt eine Lithium-Ionen-Batterie mit 21,6 kWh Energie.



Abbildung 1.4: BMW i3 (Guy 2013)

Die maximale Leistung des Elektromotors beträgt 125 kW. Die offizielle Reichweite ist 130-160 km. Im Winter sinkt sie auf 61,4 km. Dadurch erreicht der BMW i3 nur noch ca. 42 % seiner maximalen Reichweite (Heide 2014). Der BMW i3 kann schon ab 35.000 EUR erworben werden (Spech 2014).

Beim Nissan Leaf beträgt die vom Hersteller angegebene Reichweite mit einer 24-kWh-Batterie 199 km.



Abbildung 1.5: Nissan Leaf (spotpressnews 2013)

Im Wintertest sinkt die Reichweite auf 69,1 km (Heide 2014). Der Elektromotor hat eine Leistung von 80 kW. Die Batterie kann optional gekauft oder nur gemietet werden. Daher variieren die Anschaffungskosten stark. Bei Miete einer Lithium-Ionen-Batterie ist der Nissan Leaf schon ab 24.000 Euro zu erwerben (Nissan 2015).

Der Mitsubishi i-MiEV besitzt eine 16-kWh-Lithium-Ionen-Batterie mit einer offiziellen Reichweite von 150 km.



Abbildung 1.6: Mitsubishi i-MiEV (Creative Crash 2012)

Auch bei diesem E-Auto nimmt die Reichweite im Winter deutlich ab und beträgt nur noch 61,3 km (Heide 2014). Der Motor hat eine Leistung von 49 kW und der Grundpreis beträgt 34.000 EUR (Auto NEWS 2010).

Zusammenfassend sind in der nachfolgenden Tabelle die offizielle und die tatsächlichen Reichweiten der oben genannten E-Autos dargestellt.

	Offizielle Reichweite [km]	Reichweite im Winter [km]	Reichweite im Winter [%]
Tesla Model S	502	206	41
BMW i3	130-160	61,4	ca. 42
Nissan Leaf	199	69,1	34,7
Mitsubishi i-MiEV	150	61,3	40,9

Tabelle 1.1: Offizielle Reichweite und tatsächliche Reichweite im Winter von verschiedenen E-Autos

1.2.2 Antriebsstrangkonfigurationen

Durch die elektrischen Antriebe eröffnen sich völlig neue Antriebskonzepte im Vergleich zu Verbrennungskraftmaschinen. Zum einen kann eine Kombination aus Verbrennungsmotor und Elektromotor gewählt werden. Fahrzeuge mit dieser Antriebsstrangkonfiguration werden als PHEV (Plug-In-Hybrid Electric Vehicle)

bezeichnet. Die PHEVs werden nach den Antriebssträngen in serielle, parallele oder leistungsverzweigte PHEVs unterteilt. Die PHEVs können wahlweise nur mit dem Verbrennungsmotor oder Elektromotor oder mit Verbrennungs- und Elektromotor betrieben werden (Ried 2012).

Zum anderen können für den Antriebsstrang ausschließlich ein oder mehrere Elektromotoren verwendet werden. Dieser Fahrzeuge werden als BEV (Battery Electric Vehicle) bezeichnet. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt ausschließlich auf den BEVs. Die Abbildung 1.7 zeigt die möglichen Antriebsstrangkonfigurationen der BEVs.

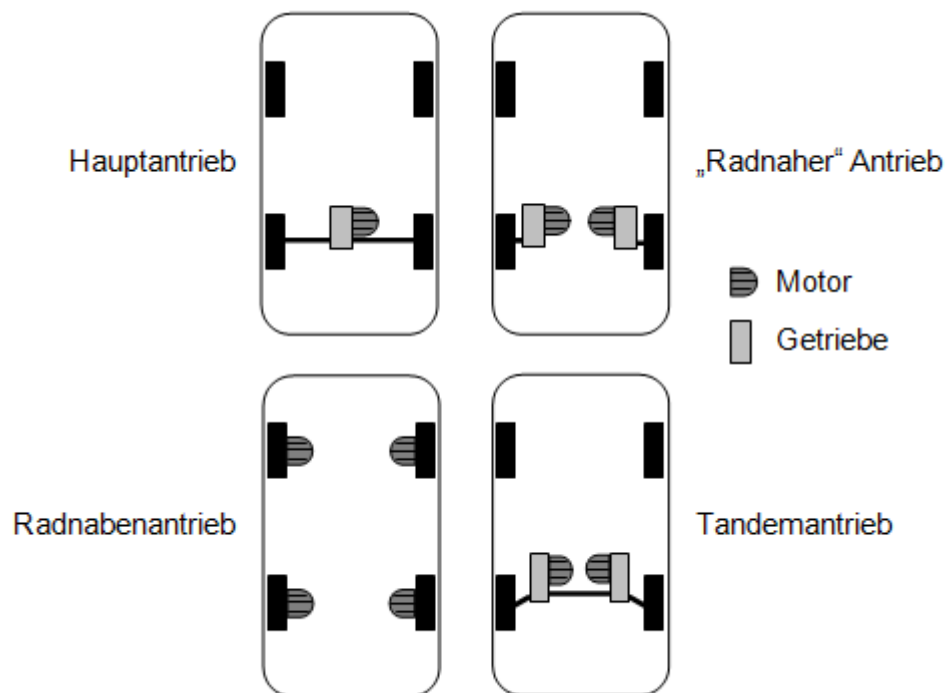


Abbildung 1.7: mögliche Antriebsstrangkonfigurationen für E-Autos

Hauptantrieb

Der Hauptantrieb ist aktuell die kostengünstigste Variante. Hier reicht es aus, den Verbrennungsmotor sowie das Schalt-/Automatikgetriebe in einem Serienfahrzeug gegen einen Elektromotor (E-Motor) mit Festübersetzung und einen Wechselrichter auszutauschen. Durch geringsten Aufwand kann ein konventionelles Fahrzeug zum E-Auto umgerüstet werden. Im Vergleich zum Tandem- und Radnabenantrieb benötigt der Hauptantrieb weiterhin ein mechanisches Differential, um die Drehzahl entsprechend der Fahrzeugmanöver für das jeweilige Rad anzupassen (Böcker 2010).

Radnabenantrieb

Durch die Dezentralisierung des Antriebes kann jedes Rad durch einen eigenen E-Motor einzeln angesteuert werden. Hierdurch kann z. B. das Torque-Vectoring realisiert werden. Beim Torque-Vectoring kann durch gezielte Verteilung der Drehmomente das Abrutschen des Fahrzeugs vermieden und die Fahrdynamik verbessert werden. Des Weiteren können Antiblockiersystem (ABS) und Antischlupfregelung (ASR) durch aufwendige Ansteuerung der Maschinen realisiert werden. Der Radnabenantrieb zeichnet sich durch eine sehr kompakte Bauweise aus und nutzt damit den zur Verfügung stehenden Bauraum am besten. Nachteilig sind jedoch die hohen reifengefederten Massen, die Einfluss auf die Fahrsicherheit haben.

Durch die enge Bauweise von Bremse und Elektromotor entsteht örtlich eine hohe Wärmeenergie, welche bei unzureichender Kühlung den Motor oder die Bremse beschädigen kann. Weitere negative Einflüsse sind hohe Beschleunigungen durch Stöße sowie eine verstärkte Schmutzbeaufschlagung (Döppert 2011).

Radnaher Antrieb

Der radnahe Antrieb unterscheidet sich vom Radnabenantrieb dadurch, dass der E-Motor nicht am Fahrzeugrad integriert ist und außerdem zwischen Motor und Rad ein zusätzliches Getriebe eingebaut wird. Hierdurch kann der Elektromotor mit einer viel höheren Drehzahl laufen und bei gleicher Leistung viel kleiner und leichter ausgelegt werden. Allerdings steigt durch diese Maßnahme der Aufwand.

Tandemantrieb

Der Tandemantrieb stellt einen Kompromiss zwischen dem Hauptantrieb und dem Radnabenantrieb dar und hat dadurch einige Vorteile, wobei einige Nachteile vermieden werden. Ähnlich wie beim Hauptantrieb sind die Massen der Antriebe an den Aufbau gekoppelt. Weitere Vorteile im Vergleich zum Hauptantrieb sind:

- Wegfall des mechanischen Differentials
- unabhängiger Antrieb der Räder.

Die Nachteile im Vergleich zum Hauptantrieb sind:

- mehr elektronische Komponenten,
- hohe Komplexität,
- sowie Zusatzaspekte im Hinblick auf funktionale Sicherheit.

Da die Antriebe nicht wie beim Radnabenantrieb auf engstem Raum verbaut werden, sind die thermische Belastung und der Verschmutzungsgrad der einzelnen Komponenten gering (Döppert 2011).

1.3 Stand der Technik bei thermoelektrischen Batteriemodellen

In der Literatur wird eine Vielzahl von thermoelektrischen Batterie-Modellen beschrieben, sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung des Alterungsverhaltens der Lithium-Ionen-Batterie.

In Gerschler (2007) wird das thermoelektrische Modell einer zylindrischen Hochleistungs-Batteriezelle mit einer Kapazität von 30 Ah dargestellt. Das thermische Modell ist in 100 Elemente aufgeteilt und beschreibt somit die Wärmeentwicklung der Batteriezelle sehr detailliert. Die elektrische Modellierung wird durch einen ohmschen Widerstand, zwei in Reihe geschaltete RC-Glieder und eine Warburg-Impedanz realisiert.

Herb (2010) beschreibt im Jahr 2010 ein thermoelektrisches Modell – unter Berücksichtigung der kalendarischen und zyklischen Alterung – einer LiFePO_4 -Batteriezelle mit 2,3 Ah. Dabei werden die Zellen zwischen 25 °C und 60 °C gelagert sowie mit C-Raten zwischen 5 C bis 30 C belastet. Die Entladetiefe DOD beträgt zwischen 30 und 60 %.

Wang et al. (2011) untersuchen das Alterungsverhalten der kommerziell erhältlichen 26650-Batteriezelle von A123 Systems. Diese LiFePO_4 -Batteriezelle mit 2,2 Ah wurde bei Temperaturen zwischen -30 und 60 °C untersucht sowie zwischen 10 und 90 % DOD mit einer Stromrate von C/2 entladen. Für die C-Raten von 2 C, 6 C und 10 C wurden bei 25 °C keine Messungen durchgeführt, und bei 0 °C wird die Batteriezelle maximal bis auf 20 % entladen. Anschließend wird aus den Kenndaten das thermoelektrische Modell der LiFePO_4 -Batterie entwickelt.

Paul et al. (2013) erstellt ein thermoelektrisches Alterungsmodell für eine LiFePO_4 -Batteriezelle mit 4,4 Ah und untersucht die kalendarische und zyklische Alterung bei 24 °C Raumtemperatur. Die LiFePO_4 -Batterie besteht aus insgesamt 96, in Reihe geschalteten Batteriezellen mit einer Gesamtkapazität von 422,4 Ah.

Popp et al. (2014) erstellt ein thermoelektrisches Alterungsmodell für eine LiFePO_4 -Batterie mit 4,4 Ah und für eine LiNiCoAlO_2 -Batterie mit 25,4 kWh, basierend auf Zellebene. Die kalendarische Alterung der Batterie wird über das erweiterte Arrhenius-Gesetz beschrieben. Die zyklische Alterung wird durch eine

Polynomfunktion dritten Grades angenähert.

1.4 Zielsetzung

Es gibt zahlreiche empirische thermoelektrische Modelle von Lithium-Ionen-Batteriezellen bzw. Batterien in der Literatur. Jedoch decken die Untersuchungen nur einen Teil des Spektrums unterschiedlicher Temperaturen ab, denen Lithium-Ionen-Batterien ausgesetzt sind. Es existieren jedoch keine Untersuchungen, die das Alterungsverhalten einer Lithium-Eisenphosphat-Batteriezelle mit 50 Ah umfassend bei Temperaturen von 0 °C, 25 °C bis 40 °C in Kombination mit 0,5 C, 1 C und 2 C analysiert haben.

In dieser Arbeit wird daher ein dreidimensionales, semi-empirisches und thermoelektrisches Modell einer Lithium-Eisenphosphat-Batterie einschließlich der kalendarischen und zyklischen Alterung bis auf die Zellebene in Form einer 50-Ah-Batteriezelle in SimulationX erstellt. An dieses Modell werden zusätzlich folgende Anforderungen gestellt:

- Lauffähigkeit in SimulationX und Matlab/Simulink,
- Lithium-Ionen-Batterie modular konfigurierbar,
- Echtzeitfähigkeit.

Das elektrische Verhalten der Batterie wird durch ein R_{int} -Modell dargestellt. „Die elektrischen Parameter – offene Klemmspannung U_{oc} , der Ladewiderstand R_{ch} und Entladewiderstand R_{disch} – zur Beschreibung des R_{int} -Modells werden bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen (0 °C, 25 °C, 40 °C) und Entladetiefen (0/ 0,2/ 0,4/ 0,6/ 0,8/ 1) an einem Batterieprüfstand ermittelt. Bei der thermischen Modellierung wird die Wärmeaufnahme und -abgabe über Wärmeleitung, Wärmekonvektion, Wärmestrahlung sowie einer internen Wärmequelle berücksichtigt. Die thermischen Parameter wie Wärmeleitfähigkeit λ , Wärmekapazität c_p und der Emissionskoeffizient ε werden durch die in der Literatur beschriebenen theoretischen Methoden ermittelt“ (Waheed 2014).

Im Anschluss wird das thermoelektrische Modell der Lithium-Eisenphosphat-Batterie an einem Batterietestsystem verifiziert und auf Echtzeitfähigkeit geprüft.

Im letzten Schritt soll mit dem thermoelektrischen Modell – bei Vorgabe von Lastprofil und Umgebungstemperatur ein Minicar E-Auto (A-Segment) und ein unteres Mittelklasse E-Auto (C-Segment) – untersucht werden. Dabei soll festgestellt werden,

welche Batteriegröße für das jeweilige Fahrzeugsegment hinsichtlich der Lebensdauer unter Berücksichtigung von Batteriepackaging (Anzahl), Wärmeentwicklung, Fahrzeugreichweite sowie Batteriekosten am besten geeignet ist.

Damit kann eine individuelle Lithium-Ionen-Batterie für jedes Fahrzeugsegment und für jedes Lastprofil bei unterschiedlichen Temperaturen optimiert ausgelegt werden.

1.5 Gliederung der Arbeit

Kapitel 1 beschreibt die Einleitung und den Stand der Technik. In Kapitel 2 werden sowohl die Grundlagen der thermoelektrischen Modellierung als der kalendarischen und zyklischen Alterung der Lithium-Ionen-Batterie vorgestellt. Anschließend wird in Kapitel 3 beschrieben, wie die notwendigen Parameter für das thermoelektrische Modell der Lithium-Ionen-Batterie, mittels semi-empirischer Untersuchung, ermittelt werden. In Kapitel 4 werden alle derart bestimmten Parameter in das in SimulationX erstellte Modell der Lithium-Ionen-Batterie implementiert. Danach wird das thermoelektrische Modell der Lithium-Ionen-Batterie in Kapitel 5 validiert. In Kapitel 6 wird die Lebensdauer der Lithium-Ionen-Batterie, mittels des erstellten Modells, hinsichtlich ihrer Lebensdauer untersucht. Das Kapitel 7 beschreibt die Implementierung des thermoelektrischen Modells der Lithium-Ionen-Batterie in Matlab/Simulink und untersucht dabei gleichzeitig die Echtzeitfähigkeit des Modells. Kapitel 8 gibt eine Zusammenfassung und einen Ausblick, wobei gezeigt wird, welche wissenschaftliche Lücke durch diese Arbeit geschlossen wurde.

Kapitel 1	Einleitung und Stand der Technik
Kapitel 2	Grundlagen der Modellierung einer Lithium-Ionen-Batteriezelle
Kapitel 3	Erfassung der Parameter mittels semi-empirischer Untersuchung
Kapitel 4	Modellerstellung in SimulationX
Kapitel 5	Validierung des Modells
Kapitel 6	Lebensdauer der LFP-Batteriezelle
Kapitel 7	Implementierung des thermoelektrischen Modells in Matlab/Simulink
Kapitel 8	Zusammenfassung und Ausblick (Schließung wissenschaftliche Lücke)

Abbildung 1.8 : Gliederung der Arbeit

2 Grundlagen der Modellierung einer Lithium-Ionen-Batteriezele

In Herb (2010) wird zwischen fundamentalen (analytisch) und empirischen Modellen unterschieden. Bei fundamentalen Modellen werden durch grundlegende physikalische Gesetze die Zusammenhänge in einem System beschrieben. Zur Erstellung eines empirischen Modells werden experimentell ermittelte Daten herangezogen und durch mathematische Zusammenhänge angenähert.

In dieser Arbeit wird eine Kombination aus fundamentalem und empirischem Modell angestrebt und somit ein semi-empirisches Modell erstellt. Das elektrische Modell der Lithium-Ionen-Batteriezele basiert auf empirisch ermittelten Daten. Das thermische Modell ist ein fundamentales Modell und wird durch physikalische Zusammenhänge beschrieben. Die fehlenden Parameter für das thermische Modell werden aus der Literatur entnommen.

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die elektrische und thermische Modellierung sowie für die Beschreibung der kalendarischen und zyklischen Alterung einer Lithium-Ionen-Batteriezele im Allgemeinen beschrieben.

2.1 Elektrische Modellierung

Der ohmsche Widerstand in einer Lithium-Ionen-Batteriezele ergibt sich aus der Summe verschiedener Widerstände. Hierzu zählen die Widerstände der metallischen Ableiter, der Widerstand des Aktivmaterials und der Elektrolytwiderstand. Letzterer macht den größten Anteil des ohmschen Widerstands aus und steigt mit sinkender Temperatur. Die Leitfähigkeit des Aktivmaterials hängt vom Ladezustand der Lithium-Ionen-Batteriezele ab. Der ohmsche Widerstand einer Lithium-Ionen-Batteriezele wird bestimmt, indem am Eingang ein Stromsprung aufgegeben und am Ausgang der eingehende Spannungssprung gemessen wird. Der Quotient aus Spannung U und Strom I bildet den ohmschen Widerstand R_i (Jossen 2006).

$$R_i = \frac{U}{I} \quad (2.1)$$

Ladungsträgerdurchtrittswiderstand und Doppelschichtkapazität

Bei einem Ladungsdurchtritt zwischen Elektrode und Elektrolyt findet ein Übergang von elektrischer zu ionischer Leitung statt. Die hierbei entstehende Durchtrittsüberspannung wird durch den Ladungsdurchtrittswiderstand beeinflusst (Jossen 2006).

Beim Übergang von der Elektrode zum Elektrolyten stehen sich Ladungsträger mit unterschiedlicher Polarisierung gegenüber. Physikalisch betrachtet, befindet sich an dieser Stelle ein Kondensator. Die Kapazität des Kondensators wird auch als Doppelschichtkapazität bezeichnet (Jossen 2006). Durch die Doppelschichtkapazität wird die Durchtrittsüberspannung nicht direkt verursacht, aber beeinflusst. Damit kann die gesamte Durchtrittsreaktion wie ein Zeitglied erster Ordnung (RC-Glied) dargestellt werden (Jossen 2006).

Der Ladungsdurchtrittswiderstand und die Doppelschichtkapazität treten an beiden Elektroden einer Lithium-Ionen-Batteriezele auf, somit können diese beiden Effekte durch zwei in Serie geschaltete, parallele RC-Glieder dargestellt werden. Die Zeitkonstanten der beiden RC-Glieder sind möglicherweise unterschiedlich (Jossen 2006).

Festkörperdiffusion

Ionen werden am Ort des Ladungsdurchtritts zwischen Elektrode und Elektrolyt verbraucht oder erzeugt. Dadurch entsteht im Elektrolyten in Richtung des Separators ein Konzentrationsgradient. Somit ist die Diffusion die treibende Kraft für den Ionentransport. Die Diffusion wird durch die Fickschen Gesetze beschrieben. Hierbei spielt neben der Temperatur die Geometrie des Körpers eine entscheidende Rolle (Jossen 2006). Weitere Informationen hierzu können aus Jossen 2006 entnommen werden.

2.1.1 R_{int} -Modell

In der Literatur existiert eine Vielzahl von thermoelektrischen Modellen, mit denen das Verhalten einer Lithium-Ionen-Batteriezele beschrieben werden kann. In He (2011) werden insgesamt fünf elektrische Modelle einer Lithium-Ionen-Batteriezele beschrieben, welche das elektrische Verhalten in einer Lithium-Ionen-Batteriezele unterschiedlich erklären:

- R_{int} -Modell,
- RC-Modell,
- Thévenin-Modell,
- PNGV-Modell,
- DP-Modell (Double-Polarization-Modell).

Das R_{int} -Modell wurde vom National Renewable Energy Laboratory (NREL) Mitte der

1990er Jahre entwickelt und getestet (Johnson 2000). Im R_{int} -Modell wird die Lithium-Ionen-Batteriezeile durch eine ideale Gleichspannungsquelle U_{oc} und einen Lade- oder Entladewiderstand (R_{ch} und R_{disch}) dargestellt, Abbildung 2.1.

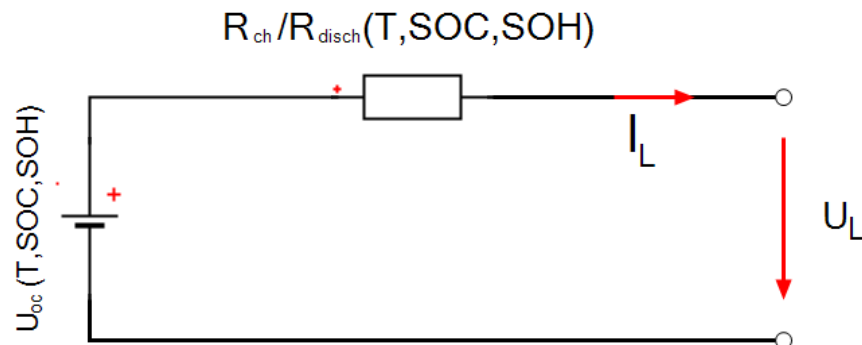


Abbildung 2.1: R_{int} -Modell einer Lithium-Ionen-Batteriezeile (Waheed 2014)

Die ideale Gleichspannungsquelle ist eine Funktion der Temperatur T , State of Charge⁶ SOC und State of Health⁷ SOH. Der Innenwiderstand ist ebenfalls eine Funktion von T , SOC, SOH sowie vom Lade- oder Entladestrom I_L . Wird ein Ladewiderstand R_{ch} verwendet, so wird die Lithium-Ionen-Batteriezeile durch den Strom I_L geladen. Bei der Entladung wird der Entladewiderstand R_{disch} verwendet (Johnson 2000; He 2011).

Die Klemmspannung U_L wird beschrieben durch:

$$U_L = U_{\text{oc}} - (R_{\text{ch/disch}}) \cdot I_L \quad (2.2)$$

Der SOC wird nach Gleichung (2.3) beschrieben.

$$\text{SOC} = \frac{C_N - \int_0^t i_L \cdot dt}{C_N} \quad (2.3)$$

Hierbei stellt C_N die Nennkapazität und i_L den aus der Lithium-Ionen-Batteriezeile entnommenen bzw. zugeführten Strom über der Zeit dar.

Während des Entladevorgangs ist der Strom positiv und beim Ladevorgang negativ.

Der SOH der Lithium-Ionen-Batteriezeile beschreibt die Abnahme der Zellkapazität aufgrund der kalendarischen und zyklischen Alterung. Auch beim Lade- und

⁶ Engl. für „Ladezustand“.

⁷ Engl. für „Gesundheitszustand“.

Entladewiderstand beschreibt der SOH den Gesundheitszustand der Lithium-Ionen-Batteriezele.

2.1.2 RC-Modell

Das RC-Modell wurde von dem Unternehmen Saft entwickelt. Dieses Modell besteht aus zwei Kondensatoren (C_c , C_b) und drei Widerständen (R_t , R_e , R_c), Abbildung 2.2. Der Kondensator C_b besitzt eine sehr große Kapazität (in Farad) und stellt die Fähigkeit einer Lithium-Ionen-Batteriezele dar, elektrische Ladung in chemischer Form zu speichern. Der Kondensator C_c hat im Vergleich zu C_b eine deutlich geringere Kapazität (in Farad). Der Kondensator C_c stellt die Oberflächeneffekte wie die chemischen Reaktionen und Festkörperdiffusionseffekte und damit verbundene Zeitkonstanten des Systems dar. Der Ladeegrad (SOC) der Lithium-Ionen-Batteriezele kann über die Spannung am Kondensator C_b bestimmt werden (Johnson 2002; He 2011).

Die Widerstände R_t , R_e und R_c werden als Abschluss-, End- und Kondensator-Widerstand bezeichnet (He 2011).

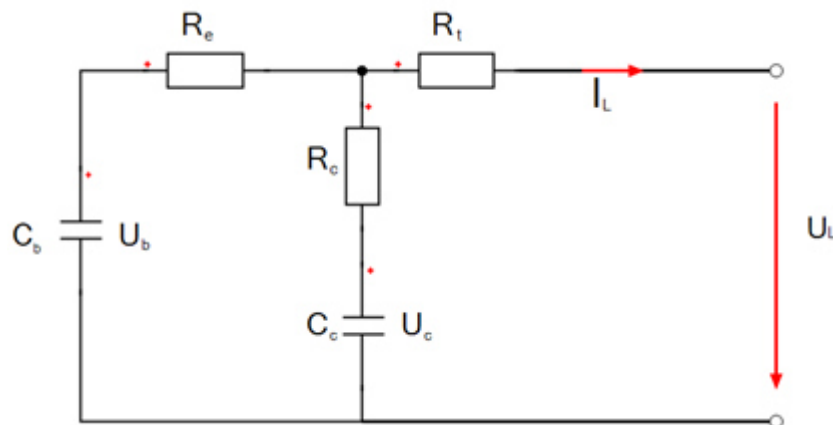


Abbildung 2.2: RC-Modell einer Lithium-Ionen-Batteriezele

Das elektrische Verhalten der Schaltung kann durch nachfolgende Gleichungen beschrieben werden.

$$\begin{bmatrix} \dot{U}_b \\ \dot{U}_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{-1}{C_b(R_e + R_c)} & \frac{1}{C_b(R_e + R_c)} \\ \frac{1}{C_c(R_e + R_c)} & \frac{-1}{C_c(R_e + R_c)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_b \\ U_c \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{-R_c}{C_b(R_e + R_c)} \\ \frac{-R_e}{C_c(R_e + R_c)} \end{bmatrix} [I_L] \quad (2.4)$$

$$[U_L] = \left[\frac{R_c}{(R_e + R_c)} \frac{R_e}{(R_e + R_c)} \right] \begin{bmatrix} U_b \\ U_c \end{bmatrix} + \left[-R_t - \frac{-R_e R_c}{(R_e + R_c)} \right] [I_L] \quad (2.5)$$

2.1.3 Thévenin-Modell

Das Thévenin-Modell ist eine Erweiterung des R_{int} -Modells. Das Thévenin-Modell verwendet als Basis das R_{int} -Modell und erweitert es zusätzlich durch ein paralleles RC-Glied, das in Serie geschaltet ist, Abbildung 2.3.

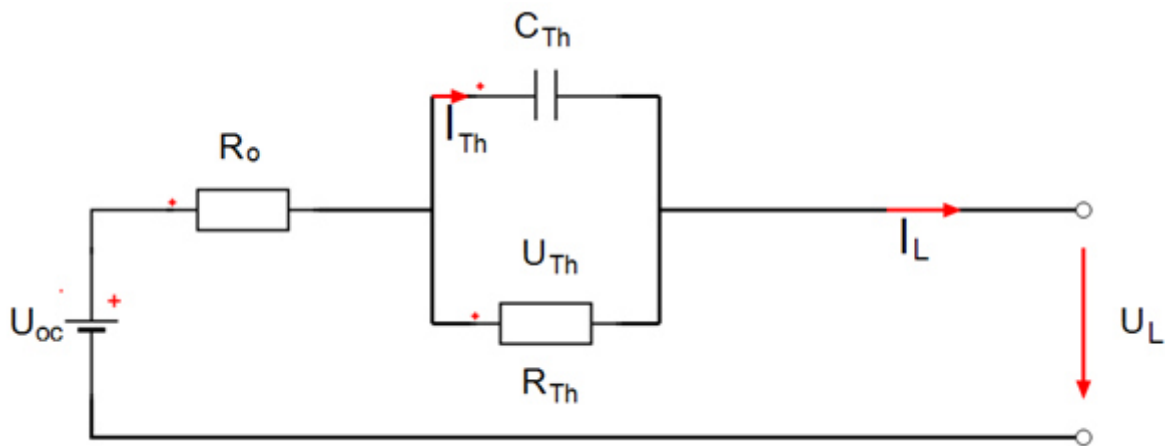


Abbildung 2.3: Thévenin-Modell einer Lithium-Ionen-Batteriezelle

Durch dieses RC-Glied (R_{Th} , C_{Th}) können die dynamischen Prozesse in der Lithium-Ionen-Batteriezelle besser beschrieben werden (He 2011).

Durch die Untersuchung der Lithium-Ionen-Batteriezelle bei unterschiedlichen Belastungen werden die Lithium-Ionen-Batteriezellparameter bestimmt. Ein bekannter Ansatz, um die entsprechenden Lithium-Ionen-Batteriezellparameter zu erhalten, ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) (Jadidi 2011).

Das elektrische Verhalten des Thévenin-Modells kann durch folgende Gleichungen beschrieben werden.

$$\dot{U}_{Th} = -\frac{U_{Th}}{R_{Th}C_{Th}} + \frac{I_L}{C_{Th}} \quad (2.6)$$

$$U_L = U_{oc} - U_{Th} - I_L \cdot R_o \quad (2.7)$$

2.1.4 PNGV-Modell

Das PNGV-Modell (Partnership for a New Generation of Vehicles) basiert auf dem Thévenin-Modell. Als eine Erweiterung zum Thévenin-Modell wird hier zwischen den ohmschen Widerstand und das RC-Glied ein weiterer Kondensator mit der Spannung U_d geschaltet. Durch diesen Kondensator wird die zeitliche Veränderung der Leerlaufspannung bei Änderung des Laststroms dargestellt (He 2011).

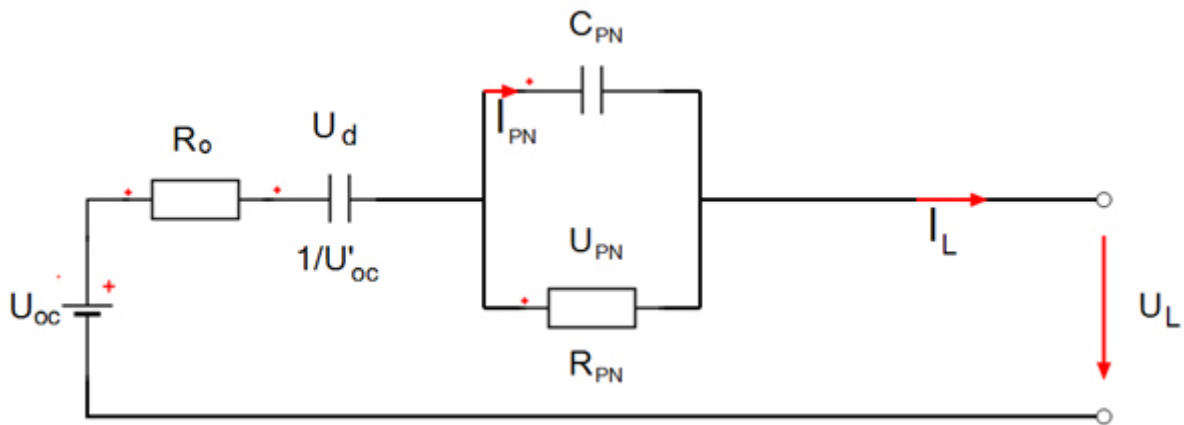


Abbildung 2.4: PNGV-Modell einer Lithium-Ionen-Batteriezelle

Das elektrische Verhalten des PNGV-Modells kann durch nachstehende Gleichungen beschrieben werden.

$$\dot{U}_d = U'_{oc} \cdot I_L \quad (2.8)$$

$$\dot{U}_{PN} = -\frac{U_{PN}}{R_{PN}C_{PN}} + \frac{I_L}{C_{PN}} \quad (2.9)$$

$$U_L = U_{oc} - U_d - U_{PN} - I_L R_o \quad (2.10)$$

2.1.5 Double-Polarization-Modell

Das Double-Polarization-Modell (DP-Modell) besteht aus einer idealen Spannungsquelle U_{oc} , einem ohmschen Innenwiderstand R_o und zwei in Serie geschalteten RC-Parallelgliedern R_{pa} und C_{pa} sowie R_{pc} und C_{pc} , Abbildung 2.5.

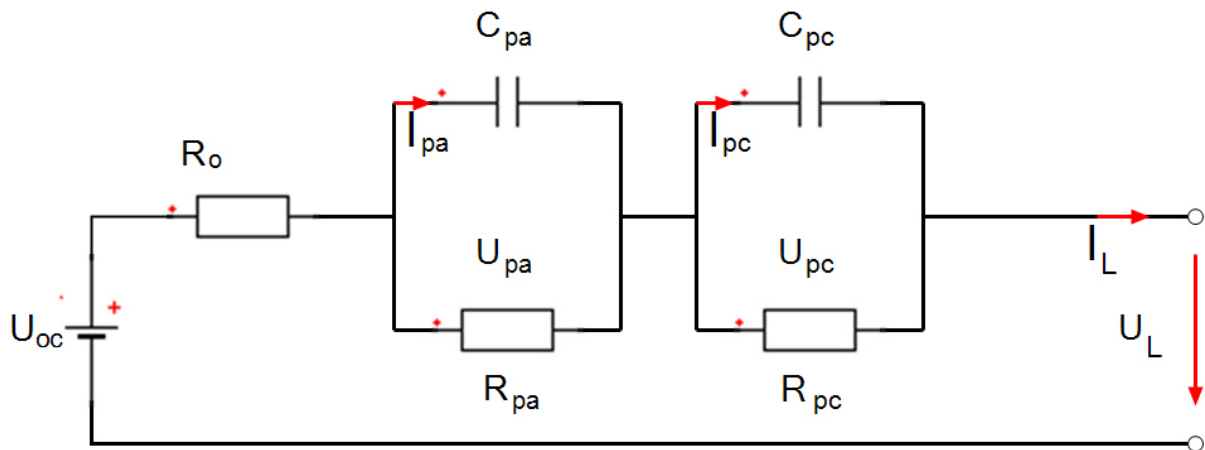


Abbildung 2.5: DP-Modell einer Lithium-Ionen-Batteriezele

Durch den ohmschen Innenwiderstand R_o werden die Widerstände der Elektroden, des Elektrolyten und des Aktivmaterials dargestellt.

Beide RC-Parallelglieder stellen den Ladungsdurchtrittswiderstand und die Doppelschichtkapazität an der Anode sowie der Kathode dar. Die Zeitkonstanten der beiden RC-Glieder sind möglicherweise unterschiedlich (Jossen 2006). Das elektrische Verhalten des DP-Modells wird durch nachfolgende Gleichungen beschrieben.

$$\dot{U}_{pa} = -\frac{U_{pa}}{R_{pa}C_{pa}} + \frac{I_L}{C_{pa}} \quad (2.11)$$

$$\dot{U}_{pc} = -\frac{U_{pc}}{R_{pc}C_{pc}} + \frac{I_L}{C_{pc}} \quad (2.12)$$

$$U_L = U_{oc} - U_{pa} - U_{pc} - I_L R_o \quad (2.13)$$

Die einzelnen Werte der Widerstände und der Kondensatoren für das DP-Modell können über die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt werden.

Bei der EIS an Batteriezellen wird dem Prüfling als Eingangsgröße ein sinusförmiger Wechselstrom \hat{I} eingespeist und die Spannungsantwort \hat{U} als Ausgangsgröße gemessen. Zusätzlich kann ein Gleichstrom überlagert werden, um den Arbeitspunkt des Prüflings einzustellen. Durch Verwendung der diskreten Fourier-Transformation kann die komplexe Impedanz des Prüflings berechnet werden, siehe Gleichung (2.14) (Kiel 2012).

$$\bar{Z} = \frac{\bar{u}}{\bar{i}} = \frac{\hat{U} \cdot e^{j(2\pi ft + \varphi_u)}}{\hat{I} \cdot e^{j(2\pi ft + \varphi_i)}} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \cdot e^{j(\varphi_u + \varphi_i)} \quad (2.14)$$

Mithilfe der EIS können dynamische Modelle der Batteriezellen entwickelt sowie bei verschiedenen Batteriezellen der Zustand bestimmt und Alterungseffekte identifiziert werden (Brill 2006).

Nach He (2011) zeigen alle Modelle im Vergleich zur Spannungsmessung am Prüfstand eine sehr geringe Abweichung. Die Modelle DP und Thévenin beschreiben das Verhalten der Zellspannung am genauesten, mit einem maximalen Fehler von 0,4 bis 0,5 %. Das RC- und das PNGV-Modell haben eine Spannungsabweichung von 1 bis 2 %. Die größte Abweichung hat das R_{int} -Modell mit 2,8 %.

Durch Modellierung von RC-Gliedern im RC-, Thévenin-, PNGV- und DP-Modell werden die dynamischen Prozesse wie Ladungsdurchtritt, Doppelschichtkapazität und Festkörperdiffusionsprozesse in der Batteriezelle beschrieben (Jossen 2006). Das R_{int} -Modell besitzt keine RC-Glieder und kann daher die oben genannten dynamischen Prozesse nicht abbilden. Dafür ist die Rechendauer des R_{int} -Modells im Vergleich zu anderen Zellmodellen kürzer, was sich auch in kürzeren Zykluszeiten bei der Echtzeitfähigkeit niederschlägt. Aus diesen Gründen wird das R_{int} -Modell als Grundlage für die Untersuchungen in dieser Arbeit eingesetzt.

2.2 Thermische Modellierung

Nachfolgend werden die Grundlagen für die thermische Modellierung der Lithium-Ionen-Batteriezele vorgestellt. Hierbei wird ein besonderer Fokus auf die Wärmeleitung, Wärmekonvektion, Wärmestrahlung sowie die Wärmequelle in einer Lithium-Ionen-Batteriezele gelegt.

2.2.1 Wärmeleitung

Bei der thermischen Modellierung einer Lithium-Ionen-Batteriezele sind grundsätzlich folgende vier Effekte zu beachten:

- Abgabe oder Aufnahme von Wärme über Wärmekonduktion bzw. Wärmeleitung,
- Abgabe oder Aufnahme von Wärme über Wärmekonvektion,
- Abgabe oder Aufnahme von Wärme über Wärmestrahlung,
- Interne Wärmequelle, bedingt durch den elektrischen Innenwiderstand (Innenwiderstände) der Lithium-Ionen-Batteriezele.

Unter Wärmekonduktion bzw. Wärmeleitung ist der Wärmefluss in einem Festkörper oder in einem ruhenden Fluid aufgrund eines Temperaturgefälles zu verstehen (Polifke 2005). Hierbei findet der Wärmeaustausch über einen diffusiven Wärmetransport statt. Die Berechnung der Wärmeleitung in einer Lithium-Ionen-Batteriezele kann entweder analytisch oder numerisch erfolgen. Beim analytischen Verfahren wird die Fouriersche Differentialgleichung zur Berücksichtigung der Wärmeleitung angewendet. Die Fouriersche Differentialgleichung bilanziert den Wärmetransport in allen drei Raumrichtungen und ist ohne Vereinfachung der Gleichung und ohne Kenntnis bestimmter Randbedingungen nicht lösbar, Gleichung (2.15).

$$\rho \cdot c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{\omega} \quad (2.15)$$

Hierbei stellt ρ die Dichte, c_v die spezifische Wärmekapazität, $\partial T / \partial t$ die Änderung der Temperatur über die Zeit, λ die Wärmeleitfähigkeit, $\partial T / \partial x$ die Änderung der Temperatur in x-Richtung, $\partial T / \partial y$ die Änderung der Temperatur in y-Richtung, $\partial T / \partial z$ die Änderung der Temperatur in z-Richtung und $\dot{\omega}$ die volumetrische Wärmequelle dar.

Aufgrund fehlender analytischer Lösbarkeit der Fourierschen Differenzialgleichung muss ein numerisches Verfahren zur Modellierung der Wärmeleitung verwendet werden. Hierbei wird die Wärmebilanzierung einzeln für die jeweilige Raumrichtung durchgeführt, Gleichung (2.16).

$$\dot{Q}_{\text{cond}} = \lambda \cdot A_{\text{cond}} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \cdot A_{\text{cond}} \cdot \frac{T_{\text{in}} - T_{\text{out}}}{L} = \frac{T_{\text{in}} - T_{\text{out}}}{R_{\text{cond}}} \quad (2.16)$$

Hierbei stellt λ die Wärmeleitfähigkeit, A_{cond} die der Wärmeleitung zur Verfügung stehende Querschnittsfläche, L die Dicke der Lithium-Ionen-Batteriezele in x-, y- oder z-Richtung, T_{in} die Innentemperatur der Lithium-Ionen-Batteriezele und T_{out} die Temperatur an der Batterieoberfläche dar.

2.2.2 Wärmekonvektion

Die Wärmekonvektion ist die Mitführung von Wärme in strömenden Flüssigkeiten oder Gasen. Die Konvektion kann entweder frei oder erzwungen sein. Bei freier Konvektion findet der Wärmeaustausch z. B. mit der Umgebungsluft statt, während bei der erzwungenen Konvektion der Wärmeaustausch über die angeblasene Luft bzw. das Fluid erfolgt (Polifke 2005). Die Bilanzierung des Wärmestroms durch die Wärmekonvektion wird durch das Newtonsche Abkühlungsgesetz beschrieben, Gleichung (2.17).

$$\dot{Q}_{\text{conv}} = \alpha \cdot A_{\text{conv}} \cdot (T_{\text{out}} - T_{\text{amb}}) = \frac{(T_{\text{out}} - T_{\text{amb}})}{R_{\text{conv}}} \quad (2.17)$$

Hierbei stellt α die Wärmeübertragungszahl, A_{conv} die für die Wärmekonvektion zur Verfügung stehende Oberfläche, T_{out} die Oberflächentemperatur der Lithium-Ionen-Batteriezele und T_{amb} die Umgebungstemperatur dar.

2.2.3 Wärmestrahlung

Unter Wärmestrahlung ist der Wärmeaustausch zwischen zwei Körpern unterschiedlicher Temperatur durch elektromagnetische Strahlung in einem Wellenlängenbereich von 0,1 bis 1000 μm zu verstehen (Polifke 2005). Die Bilanzierung des Wärmestroms durch Wärmestrahlung beschreibt das Stefan-Boltzmann-Gesetz, Gleichung (2.18).

$$\dot{Q}_{\text{rad}} = \sigma \cdot \varepsilon \cdot A_{\text{rad}} \cdot (T_{\text{out}}^4 - T_{\text{amb}}^4) = \frac{(T_{\text{out}} - T_{\text{amb}})}{R_{\text{rad}}} \quad (2.18)$$

mit:

$$R_{\text{rad}} = \frac{1}{\sigma \cdot \varepsilon \cdot A_{\text{rad}}} = \frac{1}{\sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_{\text{out}}^2 + T_{\text{amb}}^2)(T_{\text{out}} + T_{\text{amb}})A_{\text{rad}}} \quad (2.19)$$

Hierbei stellt σ die Stefan-Boltzmann-Konstante ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$), ε den Emissionskoeffizienten, A_{rad} die für die Wärmestrahlung zur Verfügung stehende Oberfläche, T_{out} die Oberflächentemperatur der Lithium-Ionen-Batteriezele und T_{amb} die Umgebungstemperatur dar.

2.2.4 Wärmequelle

Bei der Wärmeentwicklung in der Lithium-Ionen-Batteriezele wird unterschieden zwischen der Jouleschen Wärme (irreversibel) und der reversiblen Wärme. Die Joulesche Wärmebildung wird bedingt durch die in der Lithium-Ionen-Batteriezele vorhandenen ohmschen Innenwiderstände R_{cel} und den Batteriezellstrom I_{cel} , Gleichung (2.20).

$$\dot{Q}_{\text{gen}} = I_{\text{cel}}^2 \cdot R_{\text{cel}} \quad (2.20)$$

Die irreversible Wärme ist im Vergleich zur reversiblen Wärme bei signifikanten Batteriezellströmen sehr gering (Gerschler 2007).

2.2.5 Biotzahl

Die Biotzahl Bi ist eine dimensionslose Zahl und bildet das Verhältnis zwischen dem Wärmeleitwiderstand R_{cond} und dem konvektiven Widerstand R_{conv} , Gleichung (2.21).

$$Bi = \frac{R_{\text{cond}}}{R_{\text{conv}}} = \frac{\alpha_{\text{conv}} \cdot l}{\lambda} \quad (2.21)$$

Hierbei ist α_{conv} die Wärmeübergangszahl, l die charakteristische Länge und λ der spezifische Wärmeleitkoeffizient des Körpers.

Ist die Biotzahl größer als 0,1, so ist ein Temperaturgradient in einem Körper vorhanden, und der Wärmeleitwiderstand muss berücksichtigt werden. Ist die Biotzahl kleiner als 0,1, so ist davon auszugehen, dass in einem Körper nahezu kein

Temperaturgradient vorhanden ist und somit der Wärmeleitwiderstand nicht berücksichtigt werden muss (Marek 2007), Abbildung 2.6.

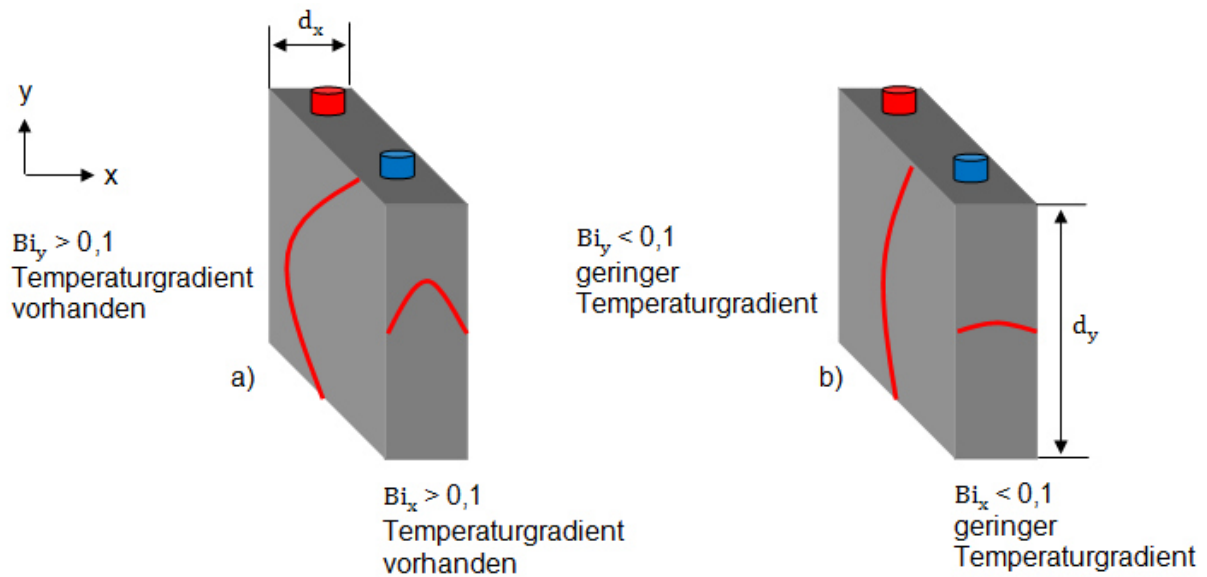


Abbildung 2.6: Zusammenhang Biotzahl und Temperaturgradient in einem Körper

Für eine Lithium-Ionen-Batteriezele werden die Biotzahlen nach den Gleichungen (2.22) und (2.23) bestimmt.

$$Bi_x = \frac{\alpha_{\text{conv},x} \cdot l}{\lambda_x} = \frac{\alpha_{\text{conv},x} \cdot d_x}{\lambda_x} \quad (2.22)$$

$$Bi_y = \frac{\alpha_{\text{conv},y} \cdot l}{\lambda_y} = \frac{\alpha_{\text{conv},y} \cdot d_y}{\lambda_y} \quad (2.23)$$

Hierbei stellt Bi_x die Biotzahl in x-Richtung und Bi_y die Biotzahl in y-Richtung dar.

2.2.6 Numerisches Modell

Bilanziert man die Änderung der inneren Energie \dot{Q}_{in} einer Lithium-Ionen-Batteriezele über die Zeit und berücksichtigt dabei den durch die innere Wärmequelle \dot{Q}_{gen} zugeführten sowie den durch die Wärmeleitung \dot{Q}_{cond} , Wärmekonvektion \dot{Q}_{conv} und Wärmestrahlung \dot{Q}_{rad} abgeführten Wärmestrom, so ergibt sich die Gleichung (2.24) für die innere Energie der Lithium-Ionen-Batteriezele.

$$\dot{Q}_{\text{in}} = \dot{Q}_{\text{gen}} - \dot{Q}_{\text{cond}} - \dot{Q}_{\text{conv}} - \dot{Q}_{\text{rad}} \quad (2.24)$$

mit:

übertragen werden.

2.3 Kalendarische und zyklische Alterung

Grundsätzlich wird zur Beschreibung der Alterung der Lithium-Ionen-Batteriezele zwischen kalendarischer und zyklischer Alterung unterschieden. Beide Mechanismen führen dazu, dass die Kapazität und die Leistungsfähigkeit der Lithium-Ionen-Batteriezele abnehmen. Die Abnahme der Leistungsfähigkeit ist auf den Anstieg des Lade- und Entladewiderstandes zurückzuführen. Die Hauptgründe für die Alterung der Lithium-Ionen-Batteriezellen sind laut Herb (2010):

- Änderung der Morphologie der Anode/Kathode,
- Reduzierung der aktiven Oberfläche der Anode/Kathode,
- Bindemittelabbau bei Anode/Kathode,
- Irreversible Interkalation von Lithium an der Anode (Graphit),
- Korrosion am metallischen Ableiter (Kupfer) der Anode,
- Elektrolytverunreinigung,
- Separatorabrieb,
- Verminderung der Porosität des Separators.

Bei der kalendarischen Alterung wird zwischen reversibler und irreversibler Selbstentladung unterschieden. Die irreversible Selbstentladung führt zur Alterung der Lithium-Ionen-Batteriezele (Herb 2010).

Wie bereits beschrieben, beinhaltet der SOH auch die kalendarische Alterung der Lithium-Ionen-Batteriezele. Für die kalendarische Alterung gilt, dass der SOH eine Funktion aus den Stressfaktoren Temperatur T , Ladezustand SOC und Zeit t ist. In Popp (2014) wird die kalendarische Alterung der Lithium-Ionen-Batteriezele mit dem erweiterten Arrhenius-Gesetz beschrieben:

$$A_{\text{cal}} = A_0 \cdot e^{\frac{T_B - T_0}{b}} \cdot e^{\frac{\text{SOC} - \text{SOC}_0}{c}} \cdot \sqrt{t} \quad (2.27)$$

Dabei stellt A_{cal} die kalendarische Alterung, A_0 die kalendarische Alterung unter Referenzbedingungen, T_B die Batteriezellentemperatur, T_0 die Referenztemperatur der Batteriezele, SOC den Ladezustand der Lithium-Ionen-Batteriezele, SOC_0 den Referenzladezustand, t die Zeit sowie b und c die zelltypabhängigen Skalierungsfaktoren dar.

Wenn die kalendarische Alterung unter Referenzbedingungen A_0 innerhalb einer bestimmten Zeit t empirisch ermittelt wird, lässt sich die kalendarische Alterung A_{cal} für eine andere Batteriezellentemperatur T_B und einen anderen Ladezustand SOC durch das erweiterte Arrhenius-Gesetz mathematisch bestimmen. Im Fall der empirisch ermittelten kalendarischen Alterung A_0 gilt, dass $T_B = T_0$ und $SOC = SOC_0$ sind. Dadurch vereinfacht sich die Gleichung (2.27) zur Gleichung (2.28).

$$A_{cal} = A_0 \cdot \sqrt{t} \quad (2.28)$$

Der SOH einer Lithium-Ionen-Batteriezele wird nicht nur durch die kalendarische Alterung, sondern auch durch die zyklische Alterung bestimmt. Die Stressfaktoren für die zyklische Alterung sind Temperatur T , Entladetiefe DOD und Strom I . Ist die zyklische Alterung bzw. der Faktor der zyklischen Alterung pro Zyklus zu Beginn der Batteriezelltests bekannt, so kann die Alterung der Lithium-Ionen-Batteriezele für zusätzliche Zyklen durch eine Geradengleichung abgeschätzt werden, wie sich aus den Abbildungen in Wang (2011) und Popp (2014) erschließt.

$$A_{cyc} = m_0 x + n_0 \quad (2.29)$$

Hierbei stellt A_{cyc} die zyklische Alterung, m_0 die Alterung pro Zyklus, x die Anzahl der Zyklen und n_0 die Anfangsalterung dar.

Somit wird der SOH nach Gleichung (2.30) berechnet.

$$SOH = 1 - (A_{cal} + A_{cyc}) \quad (2.30)$$

3 Erfassung der Parameter mittels semi-empirischer Untersuchung

Die in Kapitel 2 dargestellten Grundlagen zur thermoelektrischen Modellierung der Lithium-Ionen-Batteriezeile werden nun auf die Lithium-Eisenphosphat-Batteriezeile (LFP-Batteriezeile) mit 50 Ah angewendet.

In Kapitel 3 wird der Aufbau und die Funktion des Batterieprüfstandes erläutert. Anschließend wird beschrieben, wie alle elektrischen Parameter für das thermoelektrische Modell der LFP-Batteriezeile empirisch ermittelt werden. Die thermischen Parameter werden anhand der Fachliteratur erfasst.

3.1 Aufbau und Funktion des Batterieprüfstands

Zur Untersuchung der kalendarischen und zyklischen Alterung der LFP-Batteriezeilen wurde folgender Batterieprüfstand aufgebaut, Abbildung 3.1 und Abbildung 3.2.

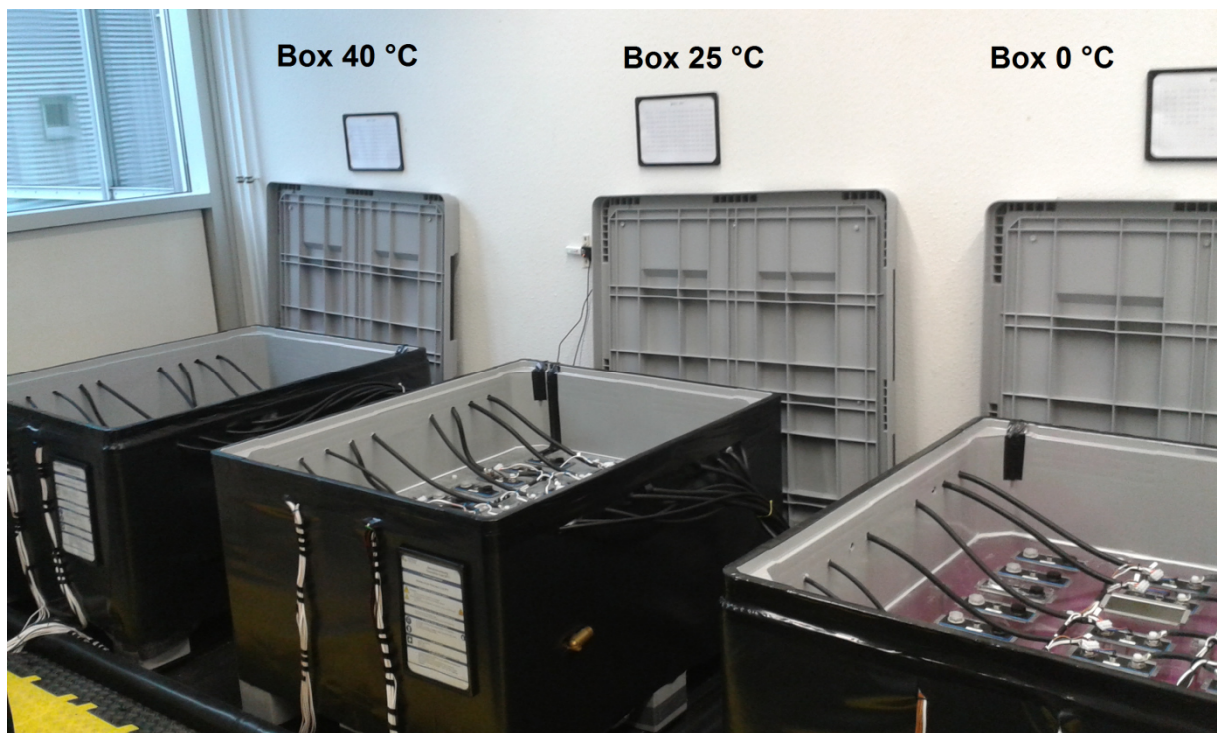


Abbildung 3.1: Temperierung der LFP-Batteriezeilen in der Box auf 0 °C, 25 °C und 40 °C (Waheed 2015)

Alle LFP-Batteriezeilen werden in drei verschiedenen Boxen bei 0 °C, 25 °C und 40 °C temperiert, die mit Wasser oder einem Wasser-Glykol-Gemisch gefüllt sind, Abbildung 3.1 (Waheed 2015).



Abbildung 3.2: Überwachung von Spannung, Temperatur und Strom sowie Aufbau der Leistungselektronik (Ladegeräte und Leistungswiderstände) (Waheed 2015)

Die LFP-Batteriezellen werden hinsichtlich der Spannung (1), Temperatur (2) und des Stromes (3) mittels Labview (4) überwacht sowie geladen und entladen, Abbildung 3.2. Alle LFP-Batteriezellen werden durch die Ladegeräte mit 0,6 C geladen und mit 0,5 C (5), 1 C (6) und 2 C (7) durch elektronische Leistungswiderstände entladen (Waheed 2015).

3.1.1 Wasserkühlung LFP-Batteriezellen

Um die LFP-Batteriezellen während der verschiedenen Lastzyklen auf eine konstante Temperatur zu bringen, ist eine Wasserkühlung vorgesehen, siehe Abbildung 3.3. Das Kühlmedium in der Box 0 °C ist ein Wasser-Glykol-Gemisch mit destilliertem Wasser, was das Gefrieren des Wassers verhindert. Durch die Verwendung von destilliertem Wasser, in allen Boxen, wird gewährleistet, dass im Fehlerfall ein sehr geringer elektrischer Strom (aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeit von wenigen $\mu\text{S/m}$) fließt (LENNTECH 2015).

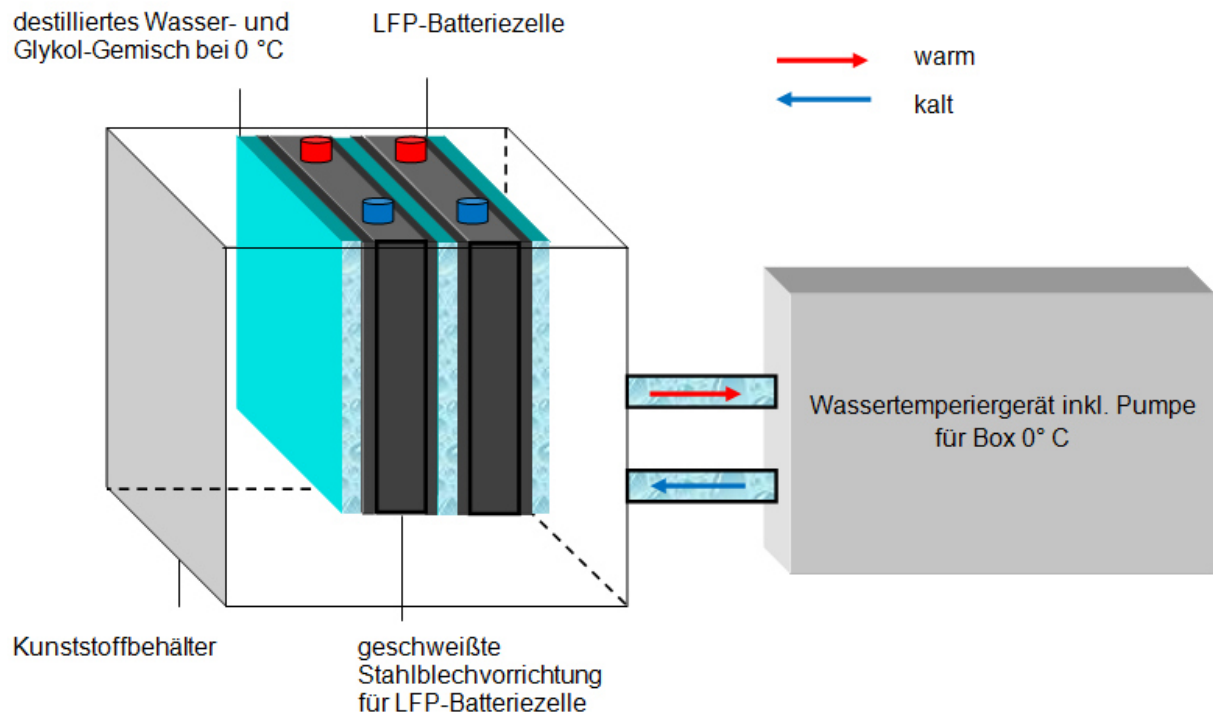


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Wasserkühlung für die Box 0 °C

Die Temperatur des Wasser-Glykol-Gemisches im Kunststoffbehälter liegt bei 0 °C. In dem Kunststoffbehälter befindet sich eine geschweißte Stahlblechvorrichtung, in die die LFP-Batteriezellen isoliert vom Wasser eingebracht werden. Dies verhindert einen direkten Kontakt zwischen Wasser und LFP-Batteriezellen. Aus dem Kunststoffbehälter wird das durch die Verlustwärme der LFP-Batteriezellen aufgewärmte Wasser zurück zum Wassertemperiergerät gepumpt und anschließend wieder auf 0 °C abgekühlt. Da Wasser einen signifikant höheren Wärmeübertragungskoeffizienten hat als Luft, ist die Wasserkühlung deutlich effektiver als die Luftkühlung.

Zur Regelung der Wassertemperatur auf 25 °C wird ebenfalls ein Wassertemperiergerät verwendet. Dieses wird aber ausschließlich zur Kompensation der Verlustwärme der LFP-Batteriezellen benötigt, da der Batterieprüfstandsraum auf 25 °C klimatisiert ist.

Die Wassertemperatur in der Box unter 40 °C wird über einen Heizregler gesteuert, Abbildung 3.4 .

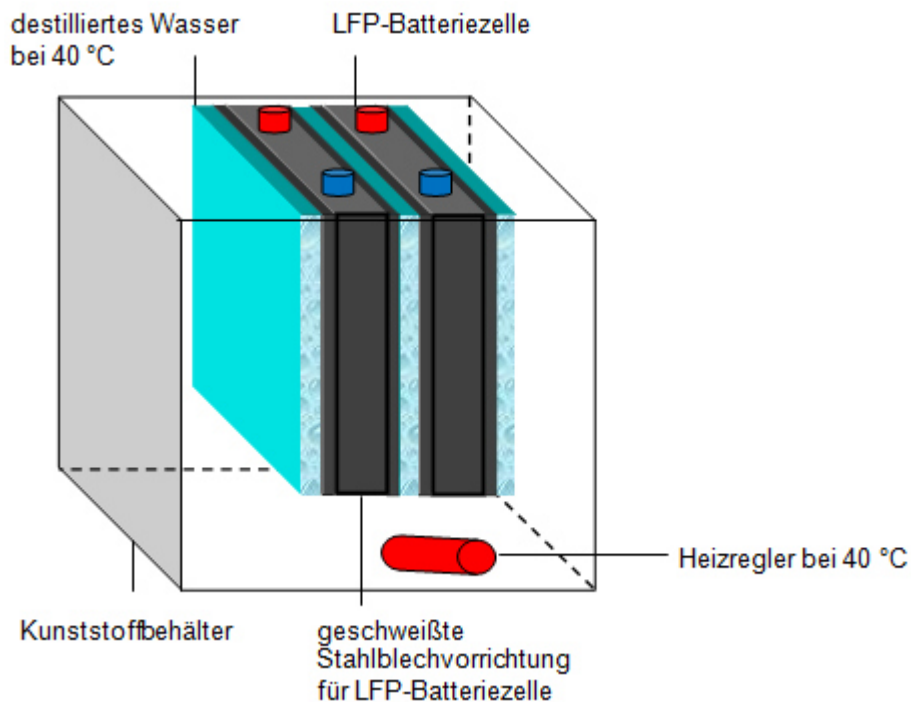


Abbildung 3.4: Aufbau der Wasserkühlung bei 40 °C

Sobald die Temperatur in der Box 40 °C sinkt, schaltet sich der Heizregler zu, wodurch eine konstante Temperatur von 40 °C gewährleistet wird.

3.1.2 Überwachung von Spannung, Strom und Temperatur

Um die an den LFP-Batterie-zellen anliegenden Spannungen, Ströme und Temperaturen zu erfassen sowie die Ladegeräte und Leistungswiderstände anzusteuern, wird hardwareseitig das CDAQ-System mit den entsprechenden analogen I/O-Modulen NI 9215 AI, NI 9211 AI und NI 9472 DO (3) sowie Arduino-Microcontroller des Typs 2560 Mega (1,2) verwendet, Abbildung 3.2. Die gesamte Steuerung ist in der Software LabView aufgebaut.

3.1.3 Testreihe zur kalendarischen Alterung

Zur Ermittlung der kalendarischen Alterung werden LFP-Batterie-zellen bei Temperaturen von 0 °C, 25 °C und 40 °C in Kombination mit drei verschiedenen Ladezustandsbereichen (ΔSOC 1-0,8/ ΔSOC 0,8-0,5/ ΔSOC 0,5-0,2) in der jeweiligen Temperatur-Box gelagert, Tabelle 3.1.

Testreihe	Ladezustandsbereich (ΔSOC) bezogen auf Nennkapazität bei ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{SOC}=1$) [-]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Nr. Prüfling
1	0,5-0,2	0	51A, 51B
2	0,8-0,5	0	52A, 52B
3	1-0,8	0	53A, 53B
4	0,5-0,2	25	54A, 54B
5	0,8-0,5	25	55A, 55B
6	1-0,8	25	56A, 56B
7	0,5-0,2	40	57A, 57B
8	0,8-0,5	40	58A, 58B
9	1-0,8	40	59A, 59B

Tabelle 3.1: Testreihe zur kalendarischen Alterung der LFP-Batteriezelle (Waheed 2015)

Für jede Testreihe werden zwei Proben der LFP-Batteriezelle verwendet. Sollte die Probe A beschädigt werden, so kann im Notfall auf Probe B zurückgegriffen werden.

3.1.4 Testreihe zur zyklischen Alterung

Für die Testreihe zur zyklischen Alterung werden die LFP-Batteriezellen bei drei verschiedenen Temperaturen ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$), mit drei unterschiedlichen Stromstärken ($0,5\text{ C}$, 1 C , 2 C) und bis zu drei verschiedenen Entladetiefen ($0,2/0,5/0,8$) belastet (Waheed 2015). Somit ergeben sich 3^3 bzw. 27 theoretische Kombinationsmöglichkeiten für die Testreihe zur zyklischen Alterung, Tabelle 3.2.

Allerdings wurde bei Testläufen festgestellt, dass die Testreihen 6, 7, 8 und 9 nicht durchführbar sind, da die LFP-Batteriezellen bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht die geforderte Kapazität liefern können.

Testreihe	Stromstärke in C [A]	Entladetiefe (DOD) [-]	Temperatur [°C]	Nr. Prüfling
1	0,5	0,2	0	3A, 3B
2	1	0,2	0	6A, 6B
3	2	0,2	0	9A, 9B
4	0,5	0,5	0	2A, 2B
5	1	0,5	0	5A, 5B
6	2	0,5	0	8A, 8B
7	0,5	0,8	0	1A,1B
8	1	0,8	0	4A, 4B
9	2	0,8	0	7A, 7B
10	0,5	0,2	25	12A, 12B
11	1	0,2	25	15A,15B
12	2	0,2	25	18A, 18B
13	0,5	0,5	25	11A, 11B
14	1	0,5	25	14A, 14B
15	2	0,5	25	17A, 17B
16	0,5	0,8	25	10A, 10B
17	1	0,8	25	13A, 13B
18	2	0,8	25	16A, 16B
19	0,5	0,2	40	21A, 21B
20	1	0,2	40	24A, 24B
21	2	0,2	40	27A, 27B
22	0,5	0,5	40	20A, 20B
23	1	0,5	40	23A, 23B
24	2	0,5	40	26A, 26B
25	0,5	0,8	40	19A,19B
26	1	0,8	40	22A, 22B
27	2	0,8	40	25A, 25B

Tabelle 3.2: Testreihe zur zyklischen Alterung der LFP-Batteriezellen (Waheed 2015)

In Abbildung 3.5 ist der schematische Aufbau des Batterieprüfstandes für die Testreihe zur zyklischen Alterung für jeweils drei Testreihen dargestellt.

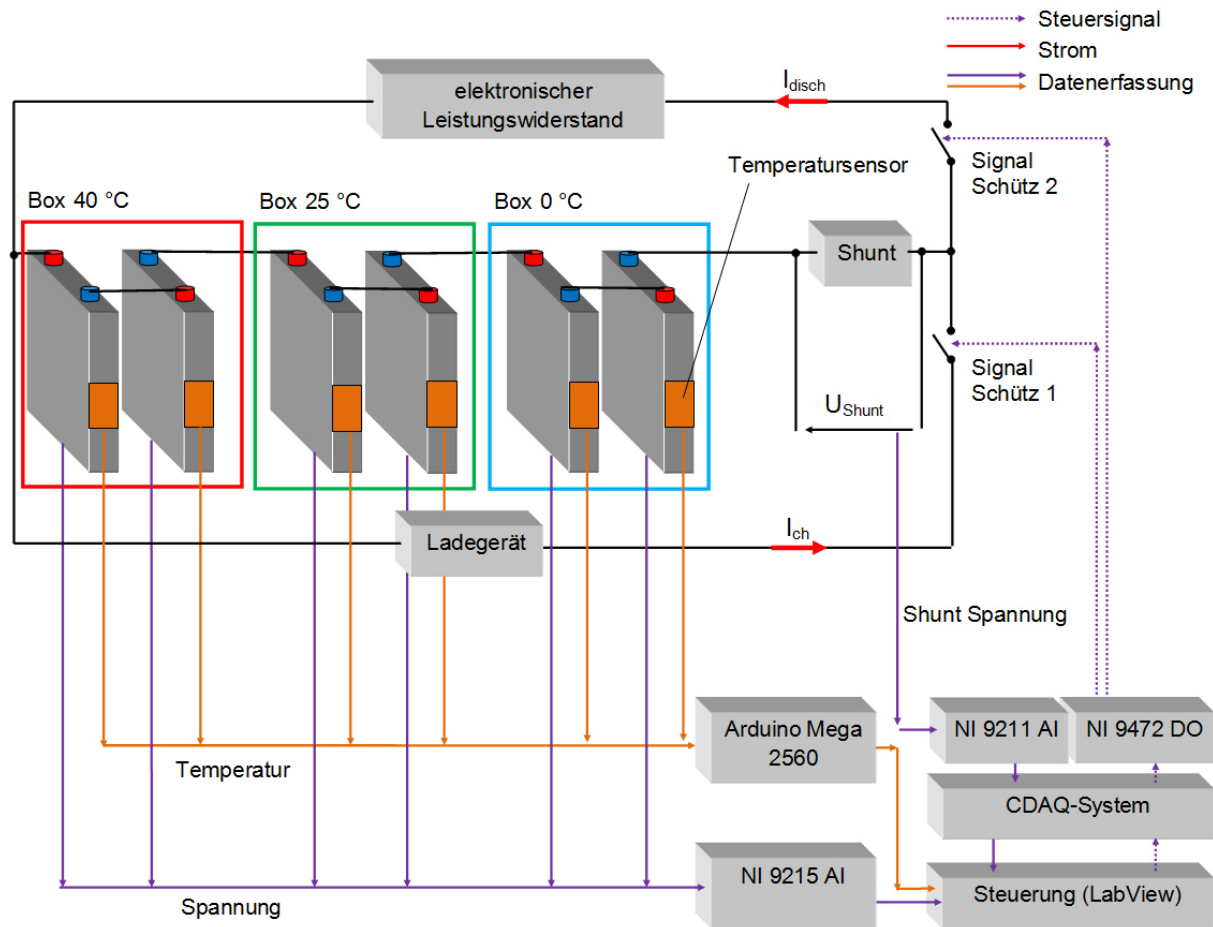


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des Batterieprüfstandes zur Ermittlung der zyklischen Alterung

In Abbildung 3.5 sind insgesamt 6 LFP-Batteriezellen (Prüflinge: A, B) mit einer Kapazität von jeweils 50 Ah in Reihe geschaltet. Es befinden sich jeweils zwei LFP-Batteriezellen in den unterschiedlichen Temperaturboxen (0 °C, 25 °C, 40 °C). Diese sechs LFP-Batteriezellen werden mit einer konstanten C-Rate bis zu einer fest vorgegebenen Entladetiefe entladen. Somit werden gleichzeitig drei verschiedene Testreihen zyklisch belastet. Insgesamt werden neun der in Abbildung 3.5 dargestellten Reihenschaltungen der LFP-Batteriezellen aufgebaut.

Da die Ladegeräte eine vorgegebene Ladespannung von 21,6 V haben, werden die LFP-Batteriezellen der Testreihen 6 bis 9 trotzdem in den Temperaturboxen mit 25 °C und 40 °C mit den entsprechenden Prüflingen in Reihe geschaltet. Aufgrund der Ladespannung des Ladegerätes müssen immer sechs LFP-Batteriezellen in Reihe geschaltet sein.

Zusätzlich zu den LFP-Batteriezellen ist ein Shunt in Reihe geschaltet. Da der Shunt niederohmig ist, fällt hier, abhängig vom Strom, nur eine sehr kleine Spannung ab. Wenn die LFP-Batteriezellen entladen werden, ist die Spannung positiv. Bei der Ladung der LFP-Batteriezellen ist die Spannung negativ. Durch Messung der Spannung am Shunt kann indirekt eine Aussage über die Höhe und Richtung des Stromes getroffen werden, Tabelle 3.3.

Laden/Entladen LFP-Batteriezellen	Gemessene Spannung am Shunt [mV]	Strom am Shunt [A]
Laden	-60	-100
Laden	-30	-50
Neutral	0	0
Entladen	30	50
Entladen	60	100

Tabelle 3.3: Abhängigkeit zwischen Shuntspannung und -strom

Die Shuntspannung wird über das Modul NI 9211 AI gemessen und über das CDAQ-System an LabView übergeben. Das Modul NI 9211 kann eine Spannung von +/- 80 mV bei einem Fehler von 0,055 mV messen, d. h. es ist eine maximale Auflösung von 0,055 mV möglich. Dadurch kann der zu messende Strom von 100 A bis auf 0,09 A genau erfasst werden,

$$100 \text{ A} \cdot \frac{0,055 \text{ mV}}{60 \text{ mV}} = 0,09 \text{ A.} \quad (3.1)$$

Ladevorgang bei LFP-Batteriezellen

Das Batterieladegerät lädt die LFP-Batteriezellen nach dem CC/CV-Verfahren auf. Genauer wird das CC/CV-Verfahren in Retzbach (2008) erläutert.

Gemessen wird die Spannung der LFP-Batteriezellen über die Module NI 9215 AI. Gleichzeitig wird die Temperatur der einzelnen LFP-Batteriezellen über den Microcontroller Arduino 2560 Mega gemessen, Abbildung 3.5. Diese Vorgehensweise bei der Temperaturmessung dient zum einen der Sicherheit, d. h. sobald eine vorgegebene Temperatur in einer LFP-Batteriezelle überschritten wird,

wird der Lade- oder Entladevorgang über das Öffnen der Schütze gestoppt. Zum anderen wird erfasst, ob die Temperatur der LFP-Batteriezelle auch der Solltemperatur entspricht.

Die Ladung der LFP-Batteriezellen erfolgt zunächst mit einem konstanten Strom (CC). Sobald die LFP-Batteriezellen ihre Ladeschlussspannung von 3,6 V erreichen, schaltet das Ladegerät auf konstante Spannung (CV) um. Wenn der gemessene Ladestrom eine vorgegebene Schwellwertgrenze unterschreitet, werden die LFP-Batteriezellen als geladen klassifiziert und das Schütz 1 geöffnet sowie das Schütz 2 geschlossen. Die Steuerung der Schütze 1 und 2 erfolgt über das Modul NI 9472 DO, Abbildung 3.5.

Entladevorgang bei LFP-Batteriezellen

Sobald das Schütz 2 schließt, werden die LFP-Batteriezellen mit einem voreingestellten Strom am elektronischen Leistungswiderstand entladen. Hierbei wird der Strom über den Shunt erfasst und in LabView über die Zeit integriert,

$$C = \int_0^t i_L \cdot dt. \quad (3.2)$$

Dadurch ist zu jedem Zeitpunkt bekannt, wieviel Kapazität C aus der LFP-Batteriezelle bereits entnommen wurde. Je nach vorgegebenem DOD wird das Schütz 2 wieder geöffnet und Schütz 1 geschlossen. Somit ist der gesamte Lade- und Entladezyklus automatisiert.

Zusätzlich wird während des Entladens die Lastspannung am elektronischen Leistungswiderstand über das Modul NI 9215 AI gemessen. Dieser Wert wird genutzt, um eine zu tiefe Entladung der LFP-Batteriezellen im Fehlerfall verhindern zu können. Sobald die Spannung an den LFP-Batteriezellen die Entladeschlussspannung von 2,6 V unterschreitet, wird durch das Öffnen des Schütz 2 die Entladung gestoppt.

3.2 Erfassung der Parameter mittels des elektrischen Modells

Zur Parameteridentifikation bei der LFP-Batteriezelle müssen die Kenngrößen Kapazität C , die offene Klemmspannung U_{oc} sowie der Entlade- und Ladewiderstand R_{disch} und R_{ch} erfasst werden. Hierzu wurde der folgende Versuchsaufbau erstellt, Abbildung 3.6 (Waheed 2016).

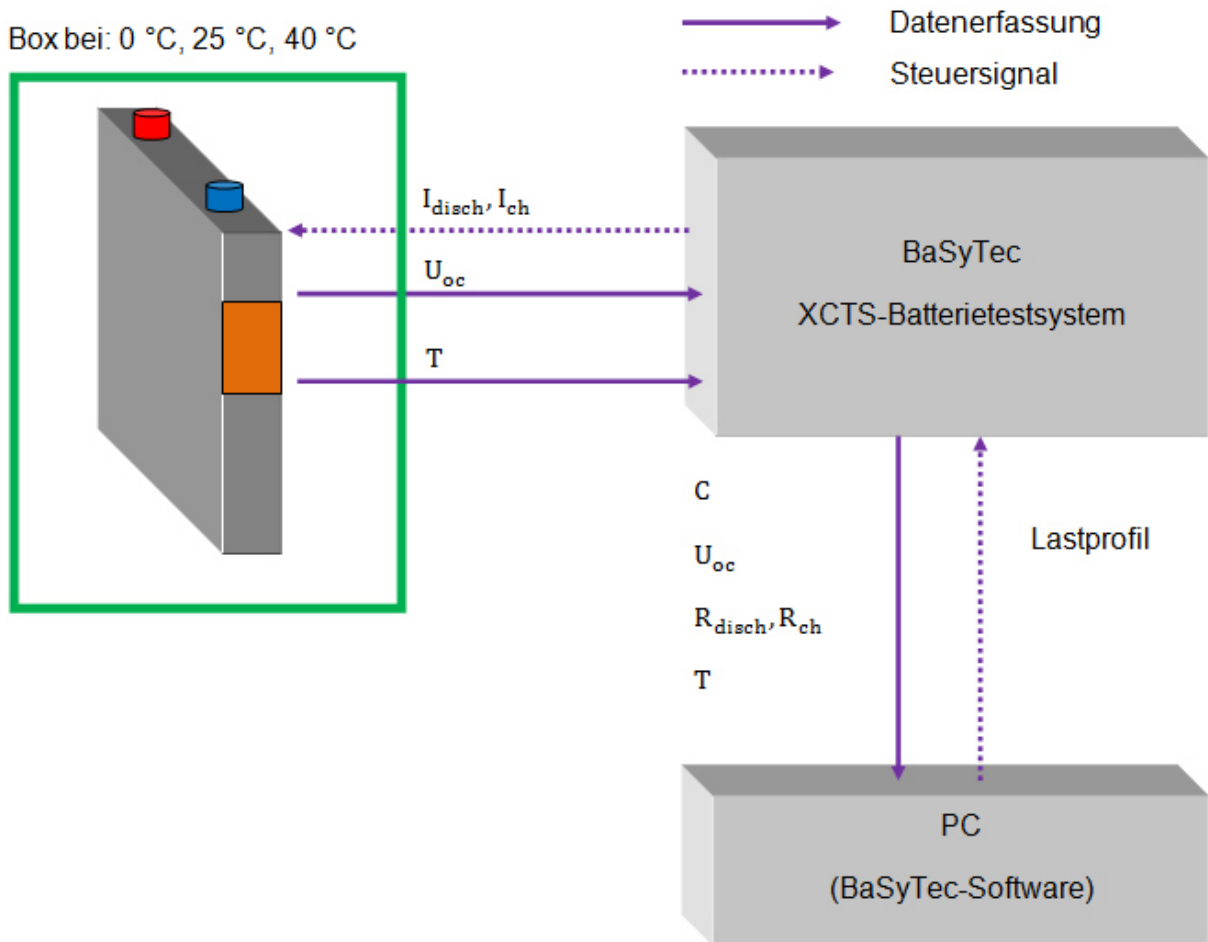


Abbildung 3.6: Parametererfassung C , U_{oc} , R_{disch} und R_{ch} (Waheed 2016)

Im PC wird mit der BaSyTec-Software ein Lastprofil generiert, mit dem die LFP-Batteriezelle über das XCTS-Batterietestsystem belastet wird. Das Lastprofil gibt lediglich I_{disch} und I_{ch} vor. Gleichzeitig wird vom XCTS-Batterietestsystem U_{oc} und T der LFP-Batteriezelle erfasst. Anschließend berechnet das XCTS-Batterietestsystem aus den erfassten Daten C sowie R_{disch} und R_{ch} und überträgt diese Daten zusammen mit T und U_{oc} an den PC (Waheed 2016).

Mit dem XCTS-Batterietestsystem können parallel bis zu sechs LFP-Batteriezellen geprüft werden, Abbildung 3.7.



Abbildung 3.7: XCTS-Batterietestsystem von BaSyTec (Waheed 2015)

Das XCTS-Batterietestsystem kann pro Kanal einen maximalen I_{disch} oder I_{ch} von 50 A generieren. Bei Bedarf kann ein höherer Strom durch das parallele Schalten der einzelnen Kanäle realisiert werden. Der maximale Entlade- oder Ladestrom beträgt 300 A bei Schaltung aller sechs Kanäle.

3.2.1 Offene Klemmspannung und Kapazität

Die offene Klemmspannung U_{oc} wird für ein SOC zwischen 1 und 0 in 0,1-Intervallschritten ermittelt. Hierbei wird die LFP-Batteriezelle zunächst komplett geladen, anschließend erfolgt eine Spannungsrelaxation, bis keine zeitliche Änderung der offenen Klemmspannung mehr messbar ist (Vezzini 2014), Gleichung (3.3) (Waheed 2016).

$$\frac{dU_{\text{oc}}}{dt} \approx 0 \quad (3.3)$$

Anschließend wird die LFP-Batteriezelle in 0,1-Intervallschritten entladen und die offene Klemmspannung ebenfalls nach der Spannungsrelaxation aufgenommen.

Die Kapazität C wird berechnet, indem der gemessene Laststrom i_L über die Zeit t integriert wird, Gleichung (3.2) (Waheed 2016).

Die Abbildung 3.8 zeigt die offene Klemmspannung U_{oc} und die entnehmbare Kapazität bei 0 °C, 25 °C, 40 °C bei Lastströmen von 25 A, 50 A und 100 A.

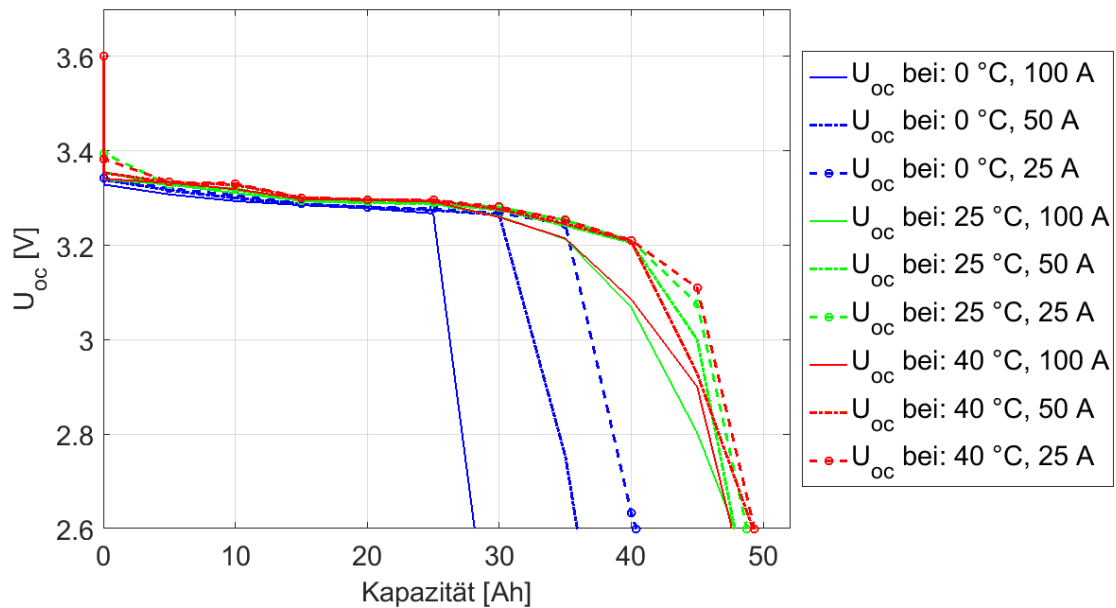


Abbildung 3.8: U_{oc} aufgetragen über Kapazität bei 0 °C, 25 °C, 40 °C sowie bei 25 A, 50 A und 100 A Laststrom (Waheed 2016)

Bei einer Umgebungstemperatur von 0 °C sinkt die entnehmbare Kapazität im Vergleich zur der bei 25 °C oder 40 °C signifikant. Somit kann bei 0 °C von der LFP-Batteriezelle eine Kapazität zwischen 28 Ah und 40 Ah entnommen werden. Je höher der Laststrom, desto geringer ist die entnehmbare Kapazität. Bei 25 °C und 40 °C liegt die entnehmbare Kapazität zwischen 47 Ah und 49 Ah (Waheed 2016).

3.2.2 Entlade- und Ladewiderstand

Der Entlade- und der Ladewiderstand (R_{disch} , R_{ch}) werden nach der HPPC-Methode für einen SOC zwischen 1 und 0 in 0,1-Intervallschritten ermittelt. Die genaue Vorgehensweise bei der HPPC-Methode ist in Christophersen (2007) erklärt.

Abbildung 3.9 zeigt den gemessenen Entladewiderstand der LFP-Batteriezelle bei 0 °C, 25 °C, 40 °C bei 25 A, 50 A und 100 A Laststrom (Waheed 2016).

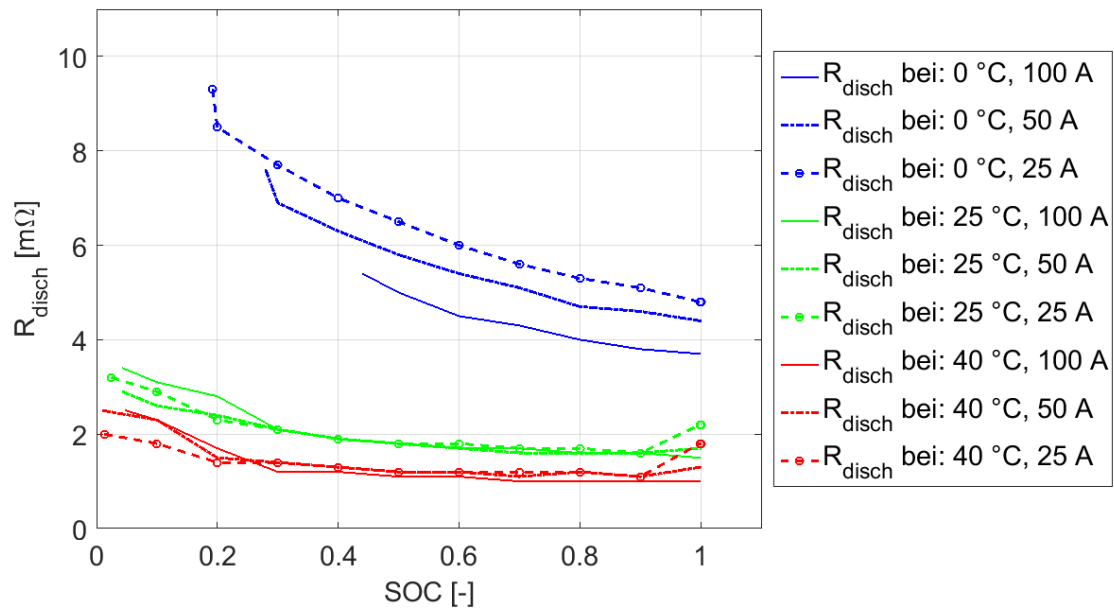


Abbildung 3.9: R_{disch} bei 0 °C, 25 °C, 40 °C Umgebungstemperatur sowie bei 25 A, 50 A und 100 A Entladestrom (Waheed 2016)

Bei 0 °C ist der R_{disch} der LFP-Batteriezelle am höchsten und liegt ungefähr zwischen 4 mΩ und 9 mΩ. Außerdem sinkt R_{disch} bei 0 °C mit steigender I_{disch} . Bei 25 °C und 40 °C ist R_{disch} nur geringfügig abhängig von I_{disch} . Bei 25 °C liegt R_{disch} zwischen 1,5 mΩ und 3,5 mΩ. Bei einer Umgebungstemperatur von 40 °C ist R_{disch} zwischen 1 mΩ und 2,5 mΩ (Waheed 2016).

Der Ladewiderstand R_{ch} wird ebenfalls, parallel zur Versuchsreihe R_{disch} , bei 0 °C, 25 °C, 40 °C mit 30 A Ladestrom bestimmt, Abbildung 3.10. Es wäre ausreichend, jeweils eine Messreihe bei 0 °C, 25 °C und 40 °C anzugeben. Da R_{disch} und R_{ch} in jeder Messreihe erfasst werden, sind aus Gründen der Vollständigkeit alle Messreihen angegeben (Waheed 2016).

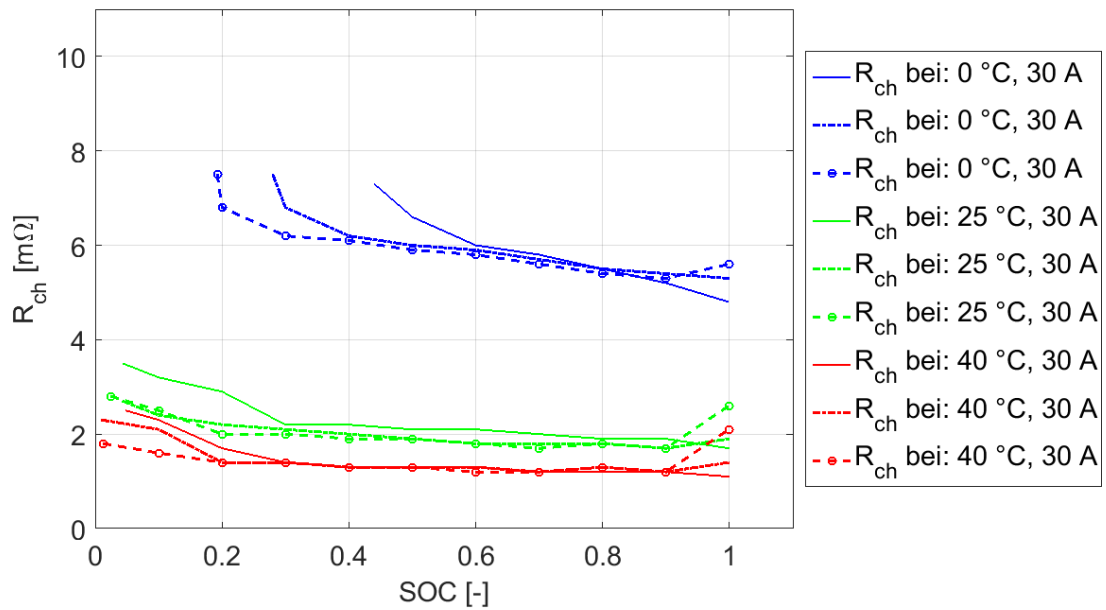


Abbildung 3.10: R_{ch} bei 0 °C, 25 °C, 40 °C Umgebungstemperatur sowie bei 30 A Ladestrom (Waheed 2016)

Bei 0 °C liegt R_{ch} zwischen 4,8 mΩ und 7,5 mΩ. Bei 25 °C befindet sich R_{ch} zwischen 2 mΩ und 3,5 mΩ. Am niedrigsten ist R_{ch} bei 40 °C mit 1 bis 2,3 mΩ (Waheed 2016).

3.3 Erfassung der Parameter mittels des thermischen Modells

In einer prismatischen LFP-Batteriezelle ist die spezifische Wärmeleitfähigkeit nicht isotrop (Uptmoor 2011). In x-Richtung verhält sich die spezifische Wärmeleitfähigkeit anders als in y-Richtung, weshalb beide Richtungen untersucht werden.

In einer prismatischen LFP-Batteriezelle sind Anode, Kathode, Separator und die jeweiligen elektrischen Ableiter miteinander verbunden und von innen nach außen aneinandergereiht, Abbildung 3.11 a).

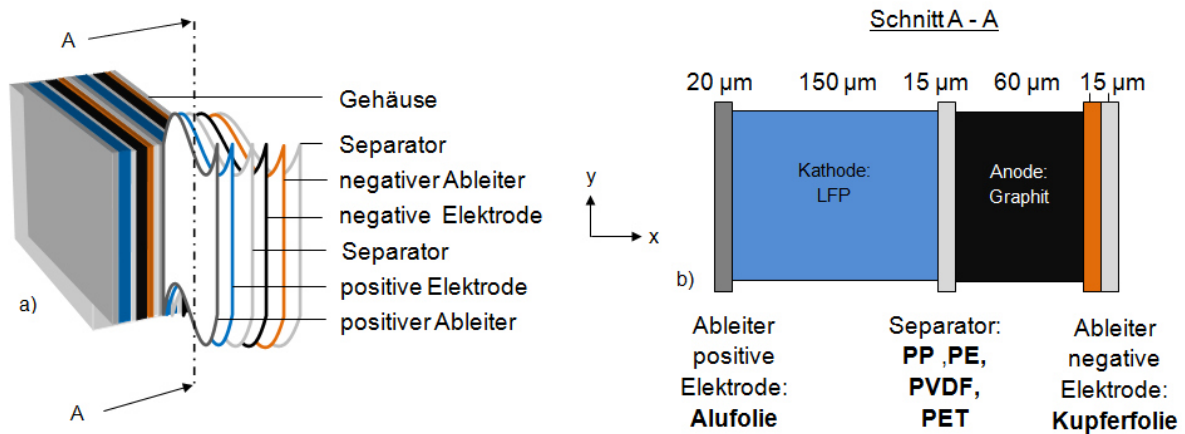


Abbildung 3.11: Querschnitt a) und Komponentendicke b) einer LFP-Batteriezelle (Waheed 2014)

Wird der Schnitt A-A gebildet, ist zu erkennen, dass die einzelnen Schichten nebeneinander angeordnet sind, Abbildung 3.11 b). Diese Schichten besitzen unterschiedliche Dicken bzw. Längen. Wenn nun die Wärme den Körper in x-Richtung durchdringt, so bilden die einzelnen Schichten in Reihe geschaltete thermische Widerstände. Durchdringt die Wärme den Körper in y-Richtung, so verhalten sich die einzelnen Materialien wie parallel geschaltete thermische Widerstände (Waheed 2014; Gehrman 2013).

3.3.1 Spezifischer Wärmeleitkoeffizient in x-Richtung

Hier wird der spezifische Wärmeleitkoeffizient in x-Richtung ermittelt. Dazu wird die Abbildung 3.12 betrachtet.

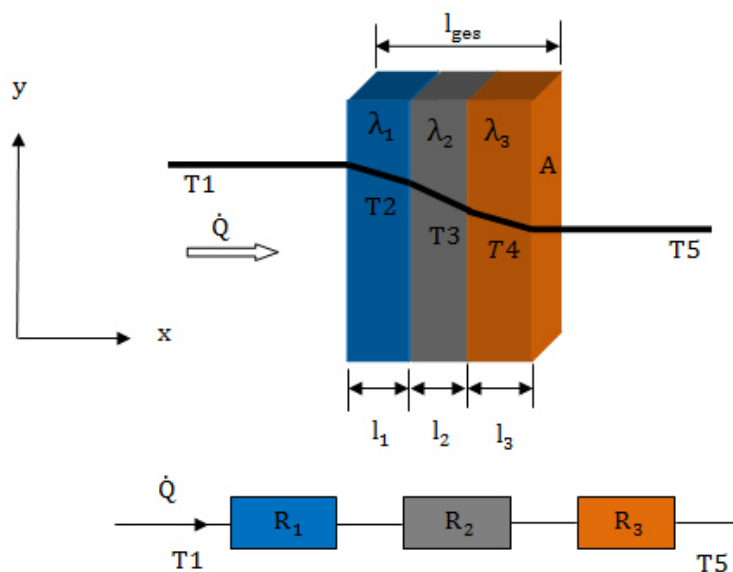


Abbildung 3.12: Reihenschaltung thermischer Widerstände in x-Richtung

Wenn die Wärme in x-Richtung durch die verschiedenen Materialien der LFP-Batteriezelle fließt, so verhalten sich die einzelnen thermischen Widerstände wie eine Reihenschaltung. Der Wärmestrom \dot{Q} kann unter Berücksichtigung der Temperaturdifferenz ΔT zwischen T_1 und T_5 nach der Fourierschen Gleichung für den eindimensionalen, stationären Fall nach Gleichung (3.4) berechnet werden.

$$\Delta T = \dot{Q} \cdot R_{th} \quad (3.4)$$

Der Gesamtwiderstand R_{th} für die in Reihe geschalteten thermischen Widerstände wird aus den einzelnen thermischen Widerständen R_1 , R_2 und R_3 nach Gleichung (3.5) berechnet.

$$R_{th} = R_1 + R_2 + R_3 = \frac{l_1}{\lambda_1 A} + \frac{l_2}{\lambda_2 A} + \frac{l_3}{\lambda_3 A} \quad (3.5)$$

Im nächsten Schritt werden die einzelnen Faktoren der spezifischen Wärmeleitkoeffizienten λ_1 , λ_2 und λ_3 nach Gleichung (3.6) isoliert betrachtet.

$$\frac{1}{\lambda_{ges,x}} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3} \quad (3.6)$$

Zur Berechnung des gesamten Wärmeleitkoeffizienten $\lambda_{ges,x}$ werden die einzelnen spezifischen Wärmeleitkoeffizienten (λ_1 , λ_2 , λ_3) mit dem Längenverhältnis zwischen der einzelnen Länge l_1 , l_2 , l_3 und der Gesamtlänge l_{ges} gewichtet, Gleichung (3.7).

$$\frac{1}{\lambda_{ges,x}} = \frac{l_1}{\lambda_1 l_{ges}} + \frac{l_2}{\lambda_2 l_{ges}} + \frac{l_3}{\lambda_3 l_{ges}} = \left(\frac{l_1}{\lambda_1} + \frac{l_2}{\lambda_2} + \frac{l_3}{\lambda_3} \right) \frac{1}{l_{ges}} \quad (3.7)$$

Nun kann die gesamte Wärmeleitfähigkeit in x-Richtung nach Gleichung (3.8) dargestellt werden (Cheng 2009).

$$\lambda_{ges,x} = \frac{l_{ges}}{\left(\frac{l_1}{\lambda_1} + \frac{l_2}{\lambda_2} + \frac{l_3}{\lambda_3} \right)} = \frac{l_{ges}}{\sum \frac{l_i}{\lambda_i}} \quad (3.8)$$

3.3.2 Spezifischer Wärmeleitkoeffizient in y-Richtung

Die Berechnung der spezifischen Wärmeleitfähigkeit in y-Richtung erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie die Berechnung der spezifischen Wärmeleitfähigkeit in x-Richtung. Der Unterschied besteht darin, dass die thermischen Widerstände nicht in Reihe, sondern parallel geschaltet sind, Abbildung 3.13.

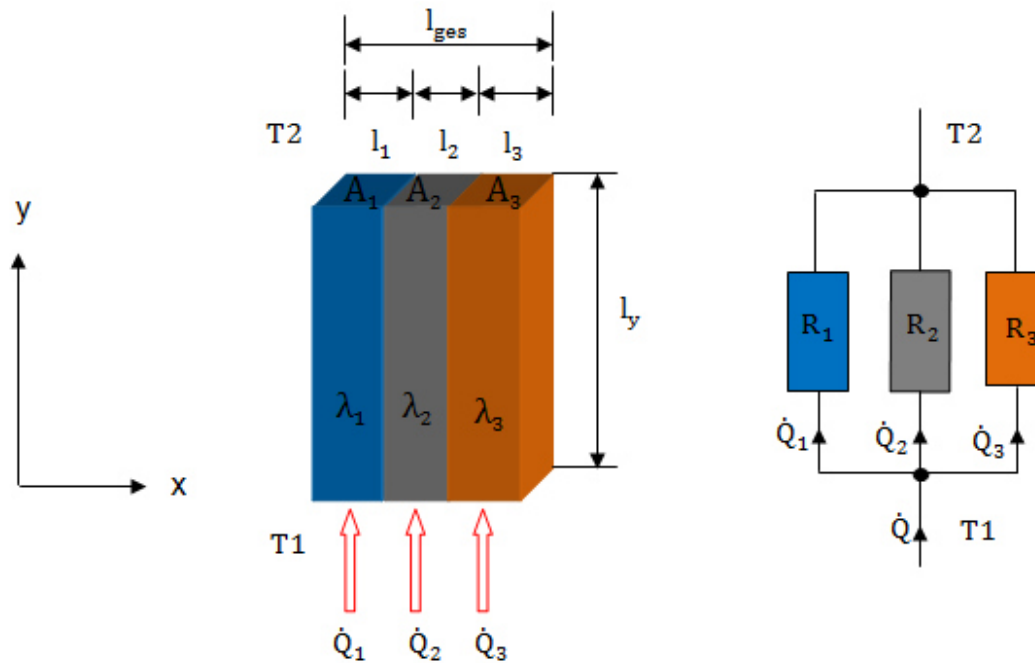


Abbildung 3.13: Parallelschaltung thermischer Widerstände in y-Richtung

Hierfür werden die einzelnen Wärmeströme \dot{Q}_1 , \dot{Q}_2 und \dot{Q}_3 in der Fourierschen Differentialgleichung für den eindimensionalen, stationären Fall addiert, Gleichung (3.9) und (3.10).

$$\dot{Q} = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 + \dot{Q}_3 = \frac{\Delta T}{R_1} + \frac{\Delta T}{R_2} + \frac{\Delta T}{R_3} \quad (3.9)$$

$$\dot{Q} = \Delta T \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \right) \quad (3.10)$$

Nun werden die spezifischen Wärmeleitkoeffizienten isoliert betrachtet, Gleichung (3.11) und (3.12).

$$\frac{1}{R_{th}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} = \frac{\lambda_1 A_1}{l_y} + \frac{\lambda_2 A_2}{l_y} + \frac{\lambda_3 A_3}{l_y} \quad (3.11)$$

$$\lambda_{ges,y} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (3.12)$$

Auch hier werden die einzelnen spezifischen Wärmeleitkoeffizienten λ_1 , λ_2 und λ_3 zur Berechnung des gesamten Wärmeleitkoeffizienten $\lambda_{ges,y}$ in y-Richtung mit dem Längenverhältnis zwischen der einzelnen Länge l_1 , l_2 , l_3 und der Gesamtlänge l_y gewichtet, Gleichung (3.13) (Cheng 2009).

$$\lambda_{ges,y} = \frac{\lambda_1 l_1 + \lambda_2 l_2 + \lambda_3 l_3}{l_{ges}} = \frac{\sum l_i \lambda_i}{l_{ges}} \quad (3.13)$$

Somit werden die Gleichungen (3.8) und (3.13) genutzt, um in Tabelle 3.4 die spezifischen Wärmeleitkoeffizienten der verschiedenen Materialien zu berechnen. Alle spezifischen Wärmeleitkoeffizienten sind aus Uptmoor (2011) und Cheng (2009) entnommen.

Nachfolgend sind in Tabelle 3.4 die in x- und y-Richtung berechneten spezifischen Wärmeleitkoeffizienten der LFP-Batteriezelle dargestellt.

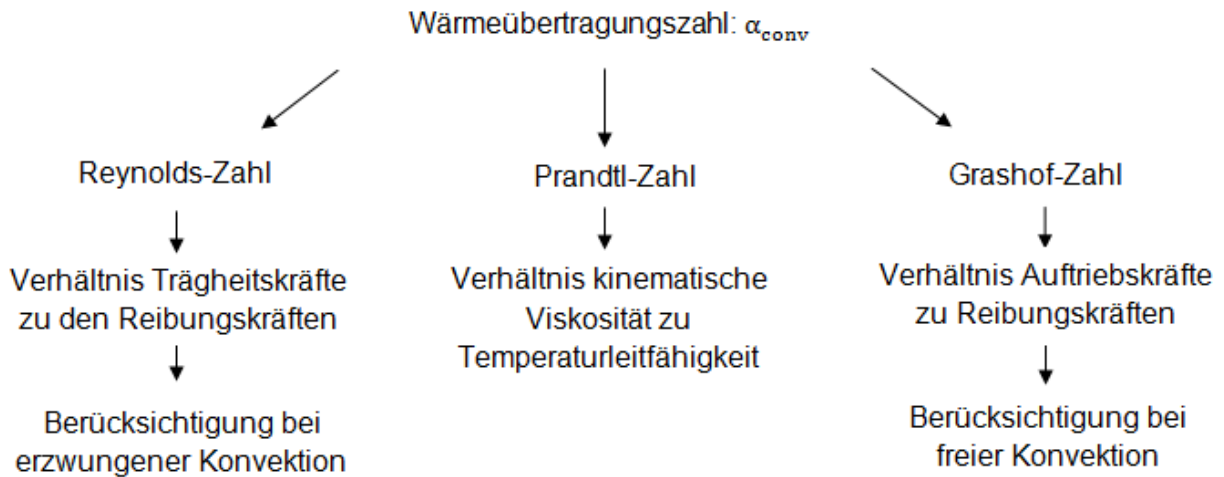
Generelle Zusammensetzung LFP-Batteriezelle	Spezifischer Wärmeleitkoeffizient $\left[\frac{\text{W}}{\text{m K}} \right]$
Aluminium (Al)	238
Kupfer (Cu)	398
Kunststoffe (PVDF, PPS, PET, PP und /oder PE)	1
LiFePO ₄ (pos. Aktivmasse)	5
C (Graphit und Ruß; neg. Aktivmasse und Leitzusatz)	5
Stahlmantel	60
Berechneter spezifischer Wärmeleitkoeffizient LFP-Batteriezelle	3,85 (x-Richtung) 43,21 (y-Richtung)

Tabelle 3.4: Spezifischer Wärmeleitkoeffizient der LFP-Batteriezelle, in x- und y-Richtung berechnet

Es fällt auf, dass der Wärmeleitkoeffizient in x-Richtung ungefähr um Faktor 11 geringer ist als der Wärmeleitkoeffizient in y-Richtung.

3.3.3 Wärmeübertragungszahl freie Konvektion

Die Wärmeübertragungszahl α_k ist abhängig von der dimensionslosen Reynoldszahl Re , der Grashof-Zahl Gr , der Prandtl-Zahl Pr und der Rayleigh-Zahl Ra . Die Abbildung 3.14 zeigt, in welchem Verhältnis die unterschiedlichen Zahlen zueinander stehen. Die Rayleigh-Zahl ist allerdings nur das Produkt aus Grashof- und Prandtl-Zahl.

Abbildung 3.14: Wärmeübertragungszahl α_{conv}

An dieser Stelle sei vermerkt, dass die Reynolds-Zahl nur bei erzwungener Konvektion berechnet wird. Die Grashof-Zahl wird ausschließlich bei freier Konvektion angewendet. In dieser Arbeit wird der durch die Wärmekonvektion abgegebene Wärmestrom ausschließlich unter Berücksichtigung der freien Konvektion (demnach ohne externe Kühlung) untersucht. Es soll festgestellt werden, wie sich die LFP-Batteriezelle hinsichtlich der Wärmeentwicklung ohne externe Kühlung verhält.

Zur Berechnung der Wärmeübertragungszahl α_{conv} ist die Nußelt-Zahl Nu sowie die thermische Wärmeleitfähigkeit λ_{Fl} der Umgebungsluft und die charakteristische Länge L der LFP-Batteriezelle notwendig.

$$\alpha_{conv} = \frac{Nu \cdot \lambda_{Fl}}{L} \quad (3.14)$$

Die Nußelt-Zahl Nu wiederum ist abhängig vom jeweiligen Lastfall. Das bedeutet, es wird unterschieden, ob die wärmeabgebende Oberfläche nach oben oder nach unten gerichtet ist und ob es sich um eine zylindrische oder eine ebene Fläche handelt.

Bei einer senkrecht stehenden LFP-Batteriezelle gibt es drei unterschiedliche Lastfälle, wie die Wärme über die Konvektion an die Umgebung abgegeben werden kann. Die Abbildung 3.15 zeigt die entsprechenden drei Lastfälle.

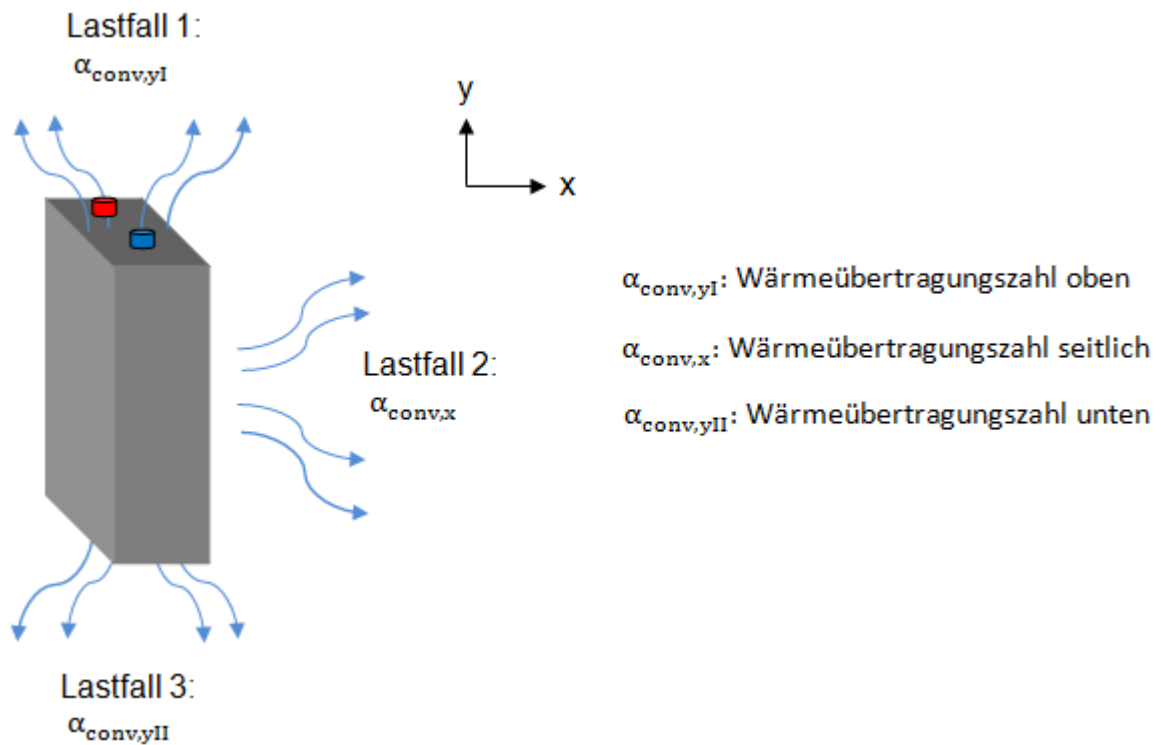


Abbildung 3.15: Unterschiedliche Lastfälle bei der Wärmeabgabe über Konvektion bei einer senkrecht stehenden zylindrischen LFP-Batterie

Im Lastfall 1 wird die Wärme über eine ebene, warme und nach oben offene Fläche abgegeben.

Die hierzu erforderliche Nußelt-Zahl kann nach Gleichung (3.15) berechnet werden (Bergman 2011).

$$Nu = 0,54 \cdot Ra^{1/4} \quad (3.15)$$

Im Lastfall 2 wird die Wärme über eine senkrecht stehende, ebene Fläche abgegeben. Die dazu gehörige Nußelt-Zahl berechnet sich nach Gleichung (3.16) (Bergman 2011).

$$Nu = \frac{4}{3} \left(\frac{|Gr|}{4} \right)^{1/4} g(Pr) \quad (3.16)$$

$$g(Pr) = \frac{(0,75 Pr^{1/2})}{(0,609 + 1,221 Pr^{1/2} + 1,238 Pr)^{1/4}} \quad (3.17)$$

Im dritten Fall gelangt die Wärme von einer ebenen, warmen und nach unten geöffneten Fläche in die Umgebung. Die Nußelt-Zahl berechnet sich nach Gleichung (3.18) (Bergman 2011).

$$Nu = 0,52 \cdot Ra^{1/5} \quad (3.18)$$

Zur Berechnung der Nußelt-Zahl sind die Prandtl-Zahl und die Grashof-Zahl erforderlich. Die Prandtl-Zahl ist ein Tabellenwert und liegt für Luft bei Atmosphärendruck und einer Lufttemperatur von 298,15 K bei 0,71 (Bergman 2011).

Die Grashof-Zahl wird nach Gleichung (3.19) berechnet (Bergman 2011).

$$Gr = \frac{\beta(T_0 - T_{amb})g \cdot L^3}{\nu \cdot a} \quad (3.19)$$

Hierbei stellt β den Wärmeausdehnungskoeffizienten, T_0 die Oberflächentemperatur der LFP-Batteriezelle, T_{amb} die Umgebungstemperatur, L die charakteristische Länge, ν die kinematische Viskosität der Luft und a die Temperaturleitfähigkeit der Luft dar.

Die Grashof-Zahl ist eine zeitlich dynamische Zahl. Sie berücksichtigt unter anderem die Temperatur des sich erwärmenden Körpers. Da die LFP-Batteriezelle ständig wärmer wird bzw. ihre Temperatur ändert, ändert sich auch die Grashof-Zahl und damit auch die Wärmeübertragungszahl der freien Konvektion.

In Bergman (2011) wird die Wärmeübertragungszahl für Gase bei freier Konvektion zwischen 2 und $25 \frac{W}{m^2K}$ angegeben.

3.3.4 Emissionskoeffizient Strahlung

Als Emissionskoeffizient ε wird das Verhältnis zwischen der von einer Oberfläche emittierten Strahlung $E(T)$ bei einer bestimmten Temperatur T zur Strahlung eines schwarzen Körpers $E_s(T)$ bei gleicher Temperatur bezeichnet (Marek 2007).

$$\varepsilon = \frac{E(T)}{E_s(T)} \quad (3.20)$$

Der Emissionskoeffizient der Batterieoberflächen liegt laut Jossen (2006) bei 0,9.

3.3.5 Spezifische Wärmekapazität

Die zeitliche Änderung der inneren Energie ist definiert nach Gleichung (3.21).

$$\dot{Q} = m \cdot c_v \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3.21)$$

Hierbei stellt m die Masse, c_v die spezifische Wärmekapazität und $\frac{dT}{dt}$ die zeitliche Änderung der inneren Energie dar. Der Wert der Masse einer LFP-Batteriezelle ist in den Datenblättern des Herstellers angegeben. Der Wert der spezifischen Wärmekapazität ist aufgrund der Vielzahl der verwendeten Materialien in einer LFP-Batteriezelle nicht einfach zu ermitteln. In Uptmoor (2011) wird die spezifische Wärmekapazität durch die gewichteten mittleren Stoffeigenschaften der entsprechenden Materialien der Zellen beschrieben, Gleichung (3.22).

$$c_{v/ges} = \sum x_i c_{v/i} \quad (3.22)$$

Hierbei stellt $c_{v/ges}$ die gesamte spezifische Wärmekapazität der LFP-Batteriezelle, x_i die Massenanteile der einzelnen Zellmaterialien und $c_{v/i}$ die spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen Zellmaterialien dar. Die Werte für x_i stammen aus Gehrmann (2013) und die Werte für $c_{v/i}$ aus Uptmoor (2011) und Cheng (2009), Tabelle 3.5 (Waheed 2014).

Generelle Zusammensetzung von Lithium-Ionen-Batteriezellen (in festem Stahl-Gehäuse)	Massenanteil [–]	Spezifische Wärmekapazität $\left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$
Aluminium (Al)	0,18	900
Kupfer (Cu)	0,11	385
Kunststoffe (PVDF, PPS, PET, PP und /oder PE)	0,07	1551
LiFePO ₄	0,24	841
C (Graphit und Ruß; neg. Aktivmasse und Leitzusatz)	0,19	700
Elektrolyt EC, DMC, DEC, LiPF ₆	0,2	1375
Edelstahl	0,01	477
Gesamte spezifische Wärmekapazität LFP-Batteriezelle	1	927,53

Tabelle 3.5: Zusammensetzung einer LFP-Batteriezelle hinsichtlich Massenanteil und spezifischer Wärmekapazität (Waheed 2016)

Tabelle 3.5 zeigt die gesamte spezifische Wärmekapazität der LFP-Batteriezelle in Abhängigkeit von den einzelnen spezifischen Wärmekapazitäten.

3.3.6 Biotzahl der LFP-Batteriezelle

Wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, wird die Wärmeübertragungszahl für Gase zwischen 2 und $25 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$ angegeben. Zur Abschätzung der Biotzahl wird zunächst eine mittlere Wärmeübertragungszahl von $12,5 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$ angenommen. Später im Modell wird die Wärmeübertragungszahl dynamisch berechnet.

Die charakteristischen Längen d_x und d_y sind Parameter der LFP-Batteriezelle. Die spezifischen Wärmeleitkoeffizienten λ_x und λ_y stammen aus Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2. Für eine LFP-Batteriezelle ergeben sich für die x- und y-Richtung folgende Biotzahlen:

$$Bi_x = \frac{\alpha_{\text{conv},x} \cdot d_x}{\lambda_x} = \frac{12,5 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}} \cdot 0,044 \text{ m}}{3,85 \frac{\text{W}}{\text{mK}}} = 0,14 \quad (3.23)$$

$$Bi_y = \frac{\alpha_{\text{conv},y} \cdot d_y}{\lambda_y} = \frac{12,5 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}} \cdot 0,120 \text{ m}}{43,21 \frac{\text{W}}{\text{mK}}} = 0,035 \quad (3.24)$$

Die überschlägig abgeschätzte Biotzahl für die x-Richtung ist mit 0,14 etwas größer als 0,1, wodurch sich zunächst ein geringer Temperaturgradient in der LFP-Batteriezelle in x-Richtung vermuten lässt.

Die Biotzahl für die y-Richtung ist mit 0,035 deutlich kleiner als 0,1. Das bedeutet, dass in y-Richtung nahezu kein Temperaturgradient zu erwarten ist. Die LFP-Batteriezelle zeigt ein isothermes Verhalten in y-Richtung.

Aufgrund des geringen Temperaturgradienten in x-Richtung und eines nahezu nicht vorhandenen Temperaturgradienten in y-Richtung in der LFP-Batteriezelle, erscheint es als ausreichend, wenn diese mit einer geringen Anzahl von Elementen zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit modelliert wird.

3.3.7 Thermischer Kontaktwiderstand

Durch ihre Kombination in einer LFP-Batterie haben einzelne LFP-Batteriezellen bei Berührung einen thermischen Kontakt zueinander. Zur Berechnung des spezifischen Kontaktwiderstandes $R_{\text{con,spez}}$ wird die Gleichung (3.25) verwendet (Marek 2007).

$$R_{\text{con,spez}} = R_{\text{con}} \cdot A \quad (3.25)$$

mit:

$$R_{\text{con}} = \frac{l}{\lambda \cdot A} \quad (3.26)$$

Hierbei ist R_{con} der Kontaktwiderstand, l die Schichtdicke, λ die spezifische Wärmeleitfähigkeit und A die Kontaktfläche der Materialpaarung.

Dieser thermische Kontakt ist in der Praxis abhängig von (Marek 2007):

- Oberflächenrauheit,
- Werkstoffpaarung,
- Spaltmedium (Luft, Wasser),
- und Anpressdruck.

Die Wärme wird hier deutlich schlechter geleitet als im Vollmaterial. In der Praxis treten spezifische Kontaktwiderstände zwischen $R_{\text{con,spez}} = 2 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2\text{K}}{\text{W}}$ auf (Marek 2007). In dieser Arbeit wird ein mittlerer Kontaktwiderstand von $3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^2\text{K}}{\text{W}}$ gewählt.

3.4 Erfassung der Parameter der kalendarischen und zyklischen Alterung

Zur Erfassung und für den direkten Vergleich der kalendarischen Alterung (A_{cal}) und der zyklischen Alterung (A_{cyc}) werden alle LFP-Batteriezellen bzw. Prüflinge auf 25 °C temperiert und untersucht.

3.4.1 Messdaten bei der kalendarischen Alterung

Bei der Identifizierung der A_{cal} der LFP-Batteriezellen wird die Abnahme der Kapazität unter verschiedenen Randbedingungen betrachtet, siehe Abschnitt 3.1.3. Die gesamte aufgenommene Messzeit beträgt dabei 270 Tage, dennoch werden die Fits für einen Zeitraum von 1 Jahr bzw. 365 Tagen angezeigt (Waheed 2015).

Ein besonderer Schwerpunkt wird dabei auf den Zusammenhang zwischen dem Ladezustandsbereich, der Umgebungstemperatur und der A_{cal} der LFP-Batteriezelle gelegt.

Die Abbildung 3.16 bis Abbildung 3.18 zeigen die A_{cal} der Prüflinge bei 0 °C, 25 °C und 40 °C für drei verschiedene Ladezustandsbereiche:

- $\Delta\text{SOC } 0,5\text{-}0,2$
- $\Delta\text{SOC } 0,8\text{-}0,5$
- $\Delta\text{SOC } 1\text{-}0,8$.

Die A_{cal} ist das Verhältnis des irreversiblen Kapazitätsverlustes C_{irv} zur Gesamtkapazität C der LFP-Batteriezelle.

$$A_{\text{cal}} = \frac{C_{\text{irv}}}{C} \quad (3.27)$$

Alle Messwerte werden nach dem erweiterten Arrhenius-Gesetz mit der Methode der kleinsten quadratischen Fehlerabweichung gefittet. Eine genauere Vorgehensweise bei der Methode der kleinsten quadratischen Fehlerabweichung ist in Brandt (2013) beschrieben.

Bei 0 °C und dem Ladezustandsbereich von $\Delta\text{SOC } 0,5\text{-}0,2$ (Prüfling 51A) sowie $\Delta\text{SOC } 0,8\text{-}0,5$ (Prüfling 52A) besteht eine hohe Übereinstimmung zwischen der Messung und dem Fit, Abbildung 3.16.

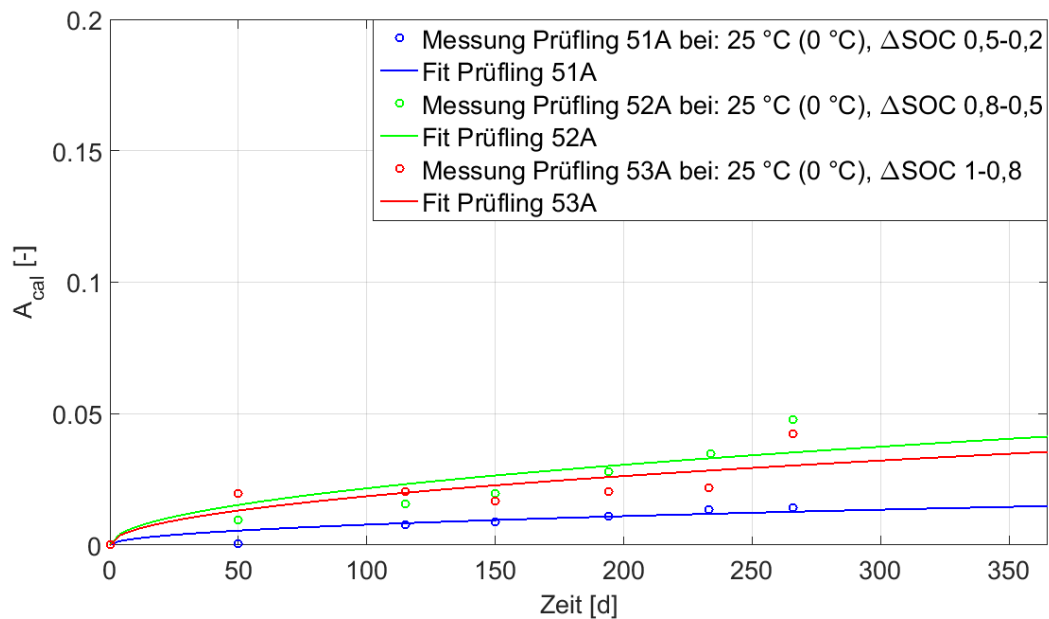


Abbildung 3.16: Messung und Fit A_{cal} der Prüflinge bei 0 °C bei drei verschiedenen Ladezustandsbereichen: $\Delta\text{SOC } 0,5\text{-}0,2$, $\Delta\text{SOC } 0,8\text{-}0,5$ und $\Delta\text{SOC } 1\text{-}0,8$

Die Messung zeigt für den Ladezustandsbereich $\Delta\text{SOC } 1\text{-}0,8$ (Prüfling 53A) während der ersten 50 Tage die höchste A_{cal} , jedoch ist A_{cal} am Tag 150 etwas geringer als am Tag 120. Dies deutet zunächst auf ein untypisches Verhalten der LFP-Batteriezelle hin. Die Ursache hierfür kann in der SEI-Schicht liegen. Die SEI-Schicht

bildet sich in der LFP-Batteriezelle auf der negativen Elektrode und ist abhängig von den Additiven im Elektrolyt, von der Stromdichte während der Inbetriebnahme und von der Temperatur. Davon ist auch der Durchtrittswiderstand der Batteriezelle abhängig. Ziel ist es, eine möglichst stabile SEI-Schicht zu generieren, denn davon ist auch die Lebensdauer der LFP-Batteriezelle abhängig (Jossen 2006). Es ist möglich, dass sich die SEI-Schicht bei einigen Prüflingen erst im Laufe der Zeit stabilisiert.

Bei der Lagerung der Prüflinge bei 25 °C ist der Fit der A_{cal} bei den drei verschiedenen Ladezustandsbereichen nach 365 Tagen etwas höher im Vergleich zur Lagerung bei 0 °C, Abbildung 3.17. Auch hier zeigt die Messung für den Ladezustandsbereich ΔSOC 1-0,8 (Prüfling 56A) in den ersten 50 Tagen den höchsten Gradienten der A_{cal} . Dieser wird jedoch im Verlauf der Zeit niedriger. Dennoch besteht ein Zusammenhang zwischen dem Ladezustandsbereich und der A_{cal} . Je höher der Ladezustandsbereich ΔSOC ist, desto größer ist auch der Fit der A_{cal} der Prüflinge 54A, 55A und 56A.

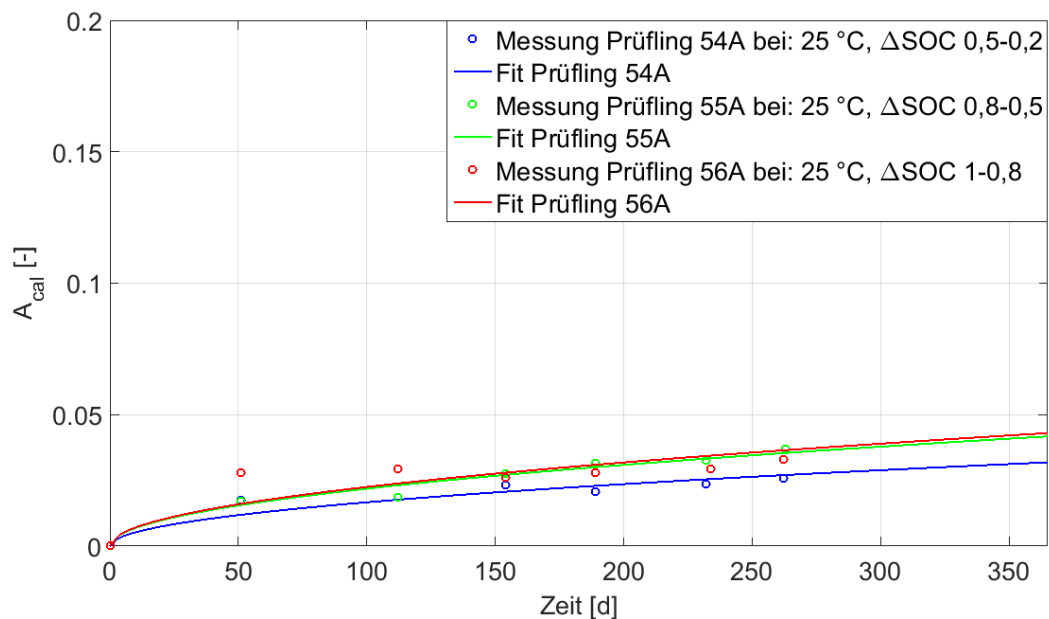


Abbildung 3.17: Messung und Fit von A_{cal} der Prüflinge bei 25 °C sowie bei drei verschiedenen Ladezustandsbereichen: ΔSOC 0,5-0,2, ΔSOC 0,8-0,5 und ΔSOC 1-0,8

Am stärksten ist A_{cal} bei 40 °C ausgeprägt, Abbildung 3.18. Auch hier gilt, je höher der Ladezustandsbereich ΔSOC ist, desto schneller altern die Prüflinge 57A, 58A und 59A.

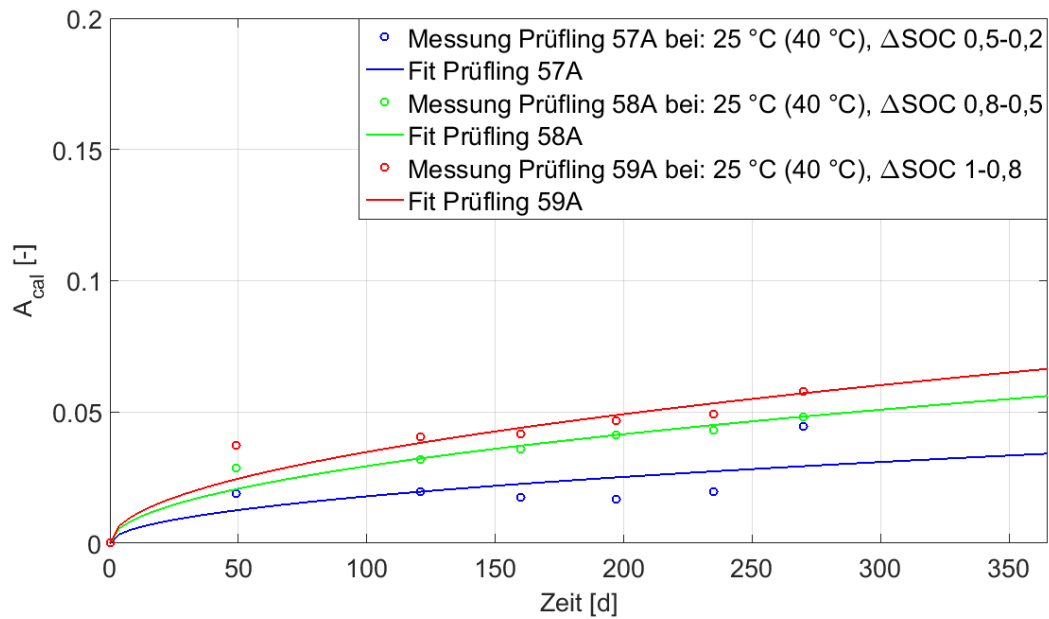


Abbildung 3.18: Messung und Fit von A_{cal} der Prüflinge bei 40 °C sowie bei drei verschiedenen Ladezustandsbereichen: ΔSOC 0,5-0,2, ΔSOC 0,8-0,5 und ΔSOC 1-0,8

Der Fit der A_{cal} der Prüflinge steigt bei konstanter Temperatur und zunehmendem ΔSOC an. Eine Ausnahme bildet der Prüfling 53A, Tabelle 3.6. Außerdem steigt der Fit von A_{cal} auch bei zunehmender Temperatur und konstantem ΔSOC an.

	ΔSOC 1-0,8 / Prüfling	ΔSOC 0,8-0,5 / Prüfling	ΔSOC 0,5-0,2 / Prüfling
25 °C (0 °C)	0,036 / 53A	0,041 / 52A	0,015 / 51A
25 °C	0,043 / 56A	0,0418 / 55A	0,032 / 54A
25 °C (40 °C)	0,066 / 59A	0,056 / 58A	0,034 / 57A

Tabelle 3.6: Zusammenhang zwischen Änderung von A_{cal} nach 365 Tagen sowie der Temperatur und ΔSOC (Waheed 2015)

Es ist zu erkennen, dass die niedrigste A_{cal} bei allen Temperaturen jeweils bei einem ΔSOC 0,5-0,2 erreicht wird.

3.4.2 Messdaten bei der zyklischen Alterung

In Abbildung 3.19 bis Abbildung 3.21 sind die Messungen und Fits der A_{cyc} (zyklische Alterung) der LFP-Batteriezellen bzw. der Prüflinge bei 0 °C, 25 °C und 40 °C dargestellt. Für die Fits werden alle empirisch ermittelten Daten nach der Methode der kleinsten quadratischen Fehlerabweichung durch eine Geradengleichung

angenähert.

Während der Testreihe der A_{cyc} altern die Prüflinge gleichzeitig auch kalendarisch. Daher wird zur expliziten Beschreibung der A_{cyc} aus der Testreihe zur zyklischen Alterung die A_{cal} herausgerechnet.

Die Abbildung 3.19 zeigt die Messungen und die Fits der Prüflinge 2A, 3A, 5A, 6A sowie 9A zwischen 0 und 3500 Zyklen. Mit zunehmendem Laststrom und bei gleicher Entladetiefe sowie gleicher Temperatur steigt der Fit der Prüflinge an. Ein Beispiel hierfür ist der Fit der Prüflinge 2A und 5A. Die Prüflinge 2A und 5A werden jeweils bei 0 °C um 0,2 DOD entladen. Der Laststrom des Prüflings 2A beträgt 25 A, während der Prüfling 5A mit einem Laststrom von 50 A entladen wird.

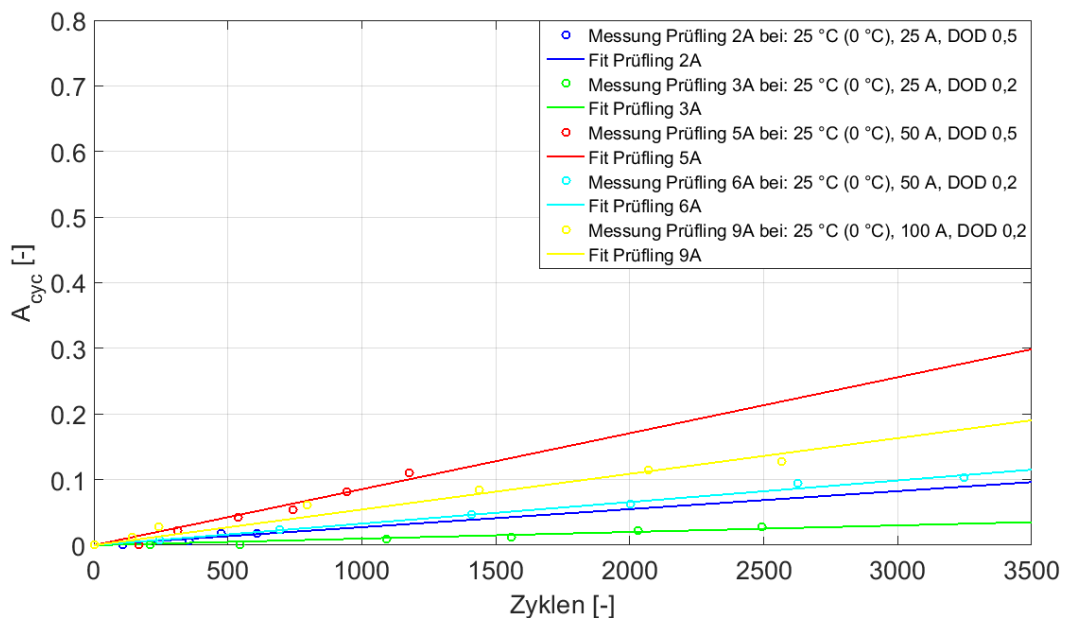


Abbildung 3.19: Messung und Fit von A_{cyc} der Prüflinge bei 0 °C Umgebungstemperatur sowie bei drei verschiedenen Lastströmen (25 A, 50 A, 100 A) und bei zwei verschiedenen DOD (0,5/ 0,2).

Bei 25 °C Umgebungstemperatur ist der Fit der Prüflinge 10A bis 18A bei gleichem Laststrom und gleicher Entladetiefe insgesamt etwas niedriger als bei 0 °C Umgebungstemperatur, Abbildung 3.20.

Dennoch gilt auch für diese Prüflinge, dass mit zunehmendem Laststrom und bei gleichbleibender Entladetiefe DOD die A_{cyc} der Prüflinge steigt. Jedoch stellt der Prüfling 11A hierbei eine Ausnahme dar. Denn der Fit der A_{cyc} des Prüflings 11A ist niedriger als der Fit des Prüflings 12A.

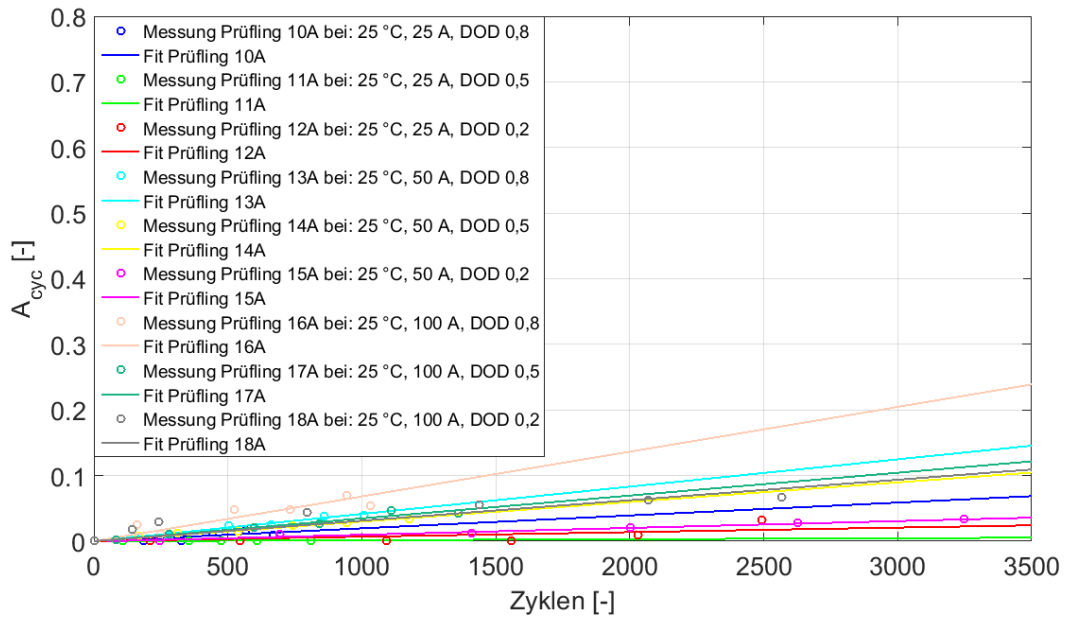


Abbildung 3.20: Messung und Fit A_{cyc} der Prüflinge bei 25 °C Umgebungstemperatur sowie bei drei verschiedenen Lastströmen (25 A, 50 A, 100 A) und bei drei verschiedenen DOD (0,8/ 0,5/ 0,2).

Die geringste A_{cyc} bei gleichen Lastströmen und Entladetiefen findet bei 40 °C Umgebungstemperatur statt, Abbildung 3.21. Hier werden die Messung und der Fit der Prüflinge 19A bis 27A dargestellt. Auffällig ist der Fit des Prüflings 21A, denn dieser weist nach 3500 Zyklen eine sehr hohe A_{cyc} auf. Vermutlich handelt es sich hierbei um einen defekten Prüfling. Auch bei diesen Prüflingen steigt der Fit bei gleichbleibendem Laststrom und steigendem DOD. Dennoch ist der Fit der Prüflinge 19A und 26A bei 40 °C etwas höher als der fit der Prüflinge 10A und 17A bei 25 °C.

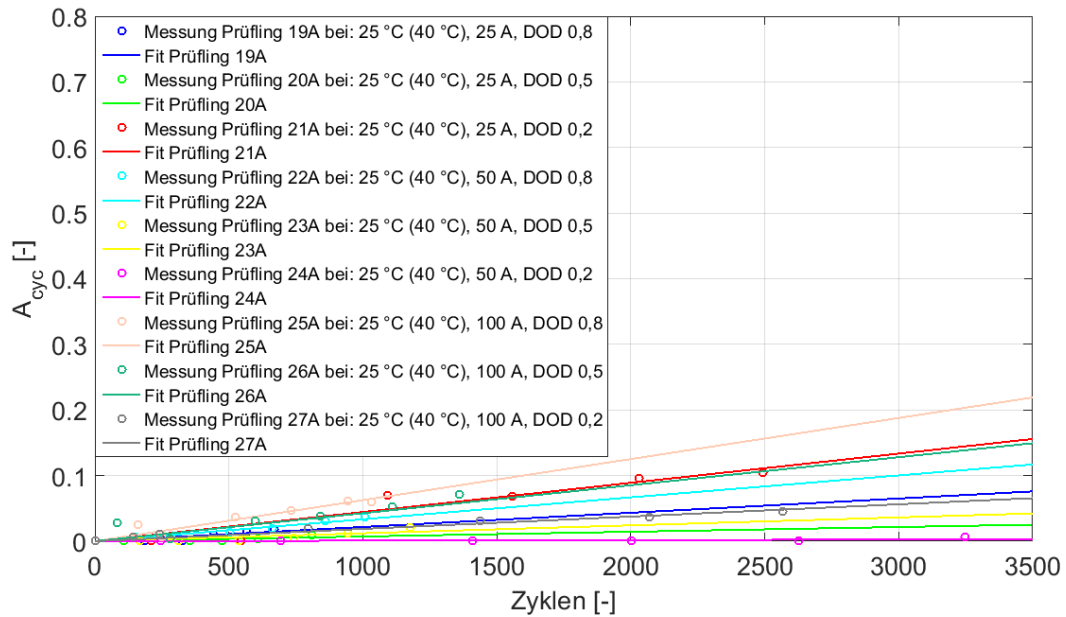


Abbildung 3.21: Messung und Fit der A_{cyc} der Prüflinge bei 40 °C Umgebungstemperatur sowie bei drei verschiedenen Lastströmen (25 A, 50 A, 100 A) und drei verschiedenen DOD (0,8/ 0,5/ 0,2)

Zusammenfassend sind in der nachfolgenden Tabelle 3.7 die jeweiligen Gradienten m der A_{cyc} dargestellt.

	DOD 0,2	DOD 0,5	DOD 0,8
25 °C (0 °C)	m / Prüfling / Anzahl Zyklen	m / Prüfling / Anzahl Zyklen	m / Prüfling / Anzahl Zyklen
25 A	0,000010 / 3A / 2491	0,000027 / 2A / 609	--
50 A	0,000036 / 6A / 3248	0,000085 / 5A / 1175	--
100 A	0,000055 / 9A / 2568	--	--
25 °C			
25 A	0,000007 / 12A / 2491	0,000002 / 11A / 808	0,000020 / 10A / 667
50 A	0,000010 / 15A / 3248	0,000030 / 14A / 1175	0,000041 / 13A / 1008
100 A	0,000031 / 18A / 2568	0,000035 / 17A / 1359	0,000068 / 16A / 1031
25 °C (40 °C)			
25 A	0,000045 / 21A / 2491	0,000007 / 20A / 808	0,000022 / 19A / 667
50 A	0,000001 / 24A / 3248	0,000012 / 23A / 1175	0,000033 / 22A / 1008
100 A	0,000019 / 27A / 2568	0,000043 / 26A / 1359	0,000063 / 25A / 1031

Tabelle 3.7: Gradient von A_{cyc} (Waheed 2015)

Außerdem ist zu erkennen, dass bei steigender Temperatur sowie bei konstantem

Laststrom und konstantem DOD die A_{cyc} abnimmt. Ein Beispiel hierfür sind die Prüflinge 5A, 14A und 23A.

Beim Prüfling 23A steigt die A_{cyc} auch bei steigendem DOD und konstanter Temperatur sowie konstantem Laststrom, Tabelle 3.8.

Strom (I)	Temperatur (T)	Entladetiefe (DOD)	$\frac{dA_{cyc}}{dCycle}$
steigend	konstant	konstant	steigt
konstant	steigend	konstant	sinkt
konstant	konstant	steigend	steigt

Tabelle 3.8: Zusammenhang zwischen Änderung der A_{cyc} pro Zyklus und Strom, Temperatur sowie Entladetiefe

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die A_{cal} der LFP-Batteriezellen mit zunehmender Temperatur und/oder Ladezustand steigt. Die A_{cyc} steigt mit abnehmender Temperatur, steigender Entladetiefe sowie mit steigendem Laststrom.

Alle Testreihen für die A_{cal} wurden unter den zuvor genannten Randbedingungen durchgeführt. Somit gelten diese zunächst nur für entsprechende Randbedingungen.

Wenn die A_{cal} für andere Randbedingungen berechnet werden soll, kann dies mittels des totalen Differentials durchgeführt werden, Gleichung (3.28).

$$A_{cal} = \frac{\partial A_{cal}}{\partial T} dT + \frac{\partial A_{cal}}{\partial \Delta SOC} d\Delta SOC \quad (3.28)$$

Hierbei stellt $\frac{\partial A_{cal}}{\partial T}$ die Änderung der A_{cal} nach der Temperatur, dT die Temperaturdifferenz $\frac{\partial A_{cal}}{\partial \Delta SOC}$ die Änderung der A_{cal} nach dem Ladezustandsbereich und $d\Delta SOC$ die Differenz des Ladezustandsbereiches dar.

Entsprechendes gilt für die A_{cyc} .

$$A_{cyc} = \frac{\partial A_{cyc}}{\partial T} dT + \frac{\partial A_{cyc}}{\partial I} dI + \frac{\partial A_{cyc}}{\partial DOD} dDOD \quad (3.29)$$

Hierbei stellen $\frac{\partial A_{cyc}}{\partial T}$ die Änderung der A_{cyc} nach der Temperatur, dT die Temperaturdifferenz, $\frac{\partial A_{cyc}}{\partial I}$ die Änderung der A_{cyc} nach dem Laststrom, dI die Stromdifferenz, $\frac{\partial A_{cyc}}{\partial DOD}$ die Änderung der A_{cyc} nach der Entladetiefe sowie $dDOD$ die

Differenz der Entladetiefe dar. Genaueres zum totalen Differential kann aus Weltner (2013) entnommen werden.

4 Modellerstellung in SimulationX

Im nachfolgenden Kapitel wird die Erstellung des thermoelektrischen Modells der LFP-Batterie inklusive kalendarischer und zyklischer Alterung in SimulationX erläutert. Ein besonderer Schwerpunkt liegt hierbei auf der thermischen Modellierung. Es wird gezeigt, wie durch Ausnutzen von Symmetrie und Anwenden der adiabatischen Randbedingungen das Modell vereinfacht werden kann.

4.1 Modell

Das thermoelektrische Modell der LFP-Batterie, inklusive kalendarischer und zyklischer Alterung, wird mit dem Programm SimulationX erstellt. SimulationX ist eine Simulationsumgebung, in der vorwiegend objektorientiert modelliert wird. Das gesamte Modell ist in fünf verschiedene Blöcke aufgeteilt, Abbildung 4.1.

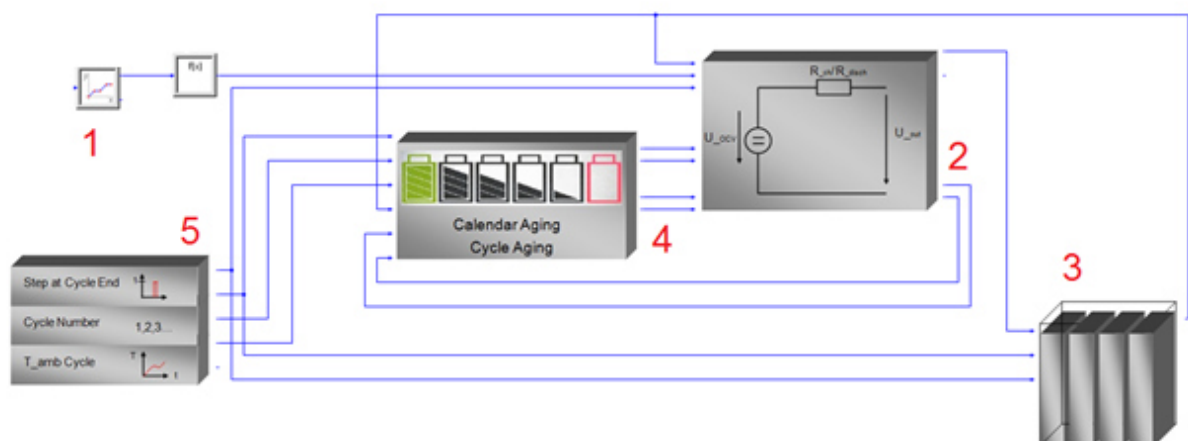


Abbildung 4.1: Thermoelektrisches Modell der LFP-Batterie in SimulationX

Im Block 1 wird die von der LFP-Batterie benötigte Leistung bei einem beliebig ausgewählten Lastprofil über die Zeit vorgegeben.

Im Block 2 ist das elektrische Modell der LFP-Batterie hinterlegt. In Abhängigkeit von der geforderten Leistung werden der aktuelle Strom, die Zellspannung, der SOC, der SOH sowie die Verlustleistung der Batterie bestimmt. Die Verlustleistung bildet den Eingangswert für das thermische Modell, siehe Block 3.

Das thermische Modell der LFP-Batterie bilanziert die zu- und abgeführten Wärmeströme in Form von Wärmeleitung, Wärmekonvektion, Wärmestrahlung sowie einer Wärmequelle und ermittelt so die Änderung der Batterietemperatur über die

Zeit.

Block 4 berechnet die kalendarische und zyklische Alterung der LFP-Batterie anhand der im Modell hinterlegten Daten, d. h. in Block 4 wird die Abnahme der Zellkapazität ermittelt.

In Block 5 werden die Zyklenzahl und das Temperaturprofil vorgegeben, mit denen die LFP-Batterie belastet wird.

4.2 Leistungsprofil

Das Leistungsprofil eines E-Autos, mit dem die LFP-Batterie belastet wird, wird in Advisor konfiguriert. Dabei können die Randbedingungen, wie z. B. die Umgebungstemperatur, die Gesamtmasse des Fahrzeugs, die Leistung des Elektromotors und der Fahrzyklus explizit festgelegt werden. In Abhängigkeit davon wird die von der LFP-Batterie geforderte Leistung berechnet.

Dieser Wert der Leistung ist die Eingangsgröße für das elektrische Batteriemodell bzw. für den Block 2 in Abbildung 4.1.

4.3 Elektrisches Modell der LFP-Batterie

Wie bereits in Abschnitt 2.1 dargestellt, existieren in der Literatur fünf verschiedene elektrische Modelle.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, nicht die Dynamik einer LFP-Batterie möglichst exakt abzubilden, sondern ein echtzeitfähiges thermoelektrisches Modell einer LFP-Batterie zu erstellen, das eine Implementierung von SimulationX in Matlab/Simulink ermöglicht. Daher bietet es sich an, das R_{int} -Modell zu verwenden. Das R_{int} -Modell besitzt weniger Komponenten als die anderen Modelle und hat somit eine geringere Rechenzeit pro Zyklus. Somit kann durch das R_{int} -Modell ein genaues und echtzeitfähiges Modell mit niedriger Taktzeit erstellt werden.

In dieser Arbeit wird das R_{int} -Modell als Grundlage für das elektrische Batteriemodell verwendet.

4.4 Thermisches Modell der LFP-Batterie

Wie in Abbildung 4.2 dargestellt, werden die LFP-Batteriezellen aneinandergereiht. Dabei geben die LFP-Batteriezellen durch Wärmeleitung Wärme an die benachbarten Zellen ab. Zudem wird Wärme über die Wärmekonvektion und Wärmestrahlung an die Umgebung abgegeben. Die LFP-Batteriezelle Typ A hat zwei

benachbarte Zellen, denen sie Wärme über Wärmeleitung zuführt. Außerdem gibt die LFP-Batteriezeile Typ A an drei Seiten in Form von Wärmekonvektion und Wärmestrahlung Wärme an die Umgebung ab. An der unteren Seite befindet sich eine Bodenplatte mit einem sehr hohen Wärmewiderstand, sodass kaum Wärme an die Bodenplatte übertragen wird. Die LFP-Batteriezeile Typ B überträgt an drei benachbarte Zellen Wärme über Wärmeleitung. Außerdem überträgt die LFP-Batteriezeile Typ B an zwei Seiten Wärme über Wärmekonvektion und Wärmestrahlung an die Umgebung.

Wenn z. B. die Wärmeentwicklung von 16 LFP-Batteriezellen beschrieben werden soll, so wird durch das Ausnutzen der Symmetrie und Ansetzen adiabatischer Randbedingungen das Modell bis auf vier LFP-Batteriezellen verringert, Abbildung 4.2 a) und b).

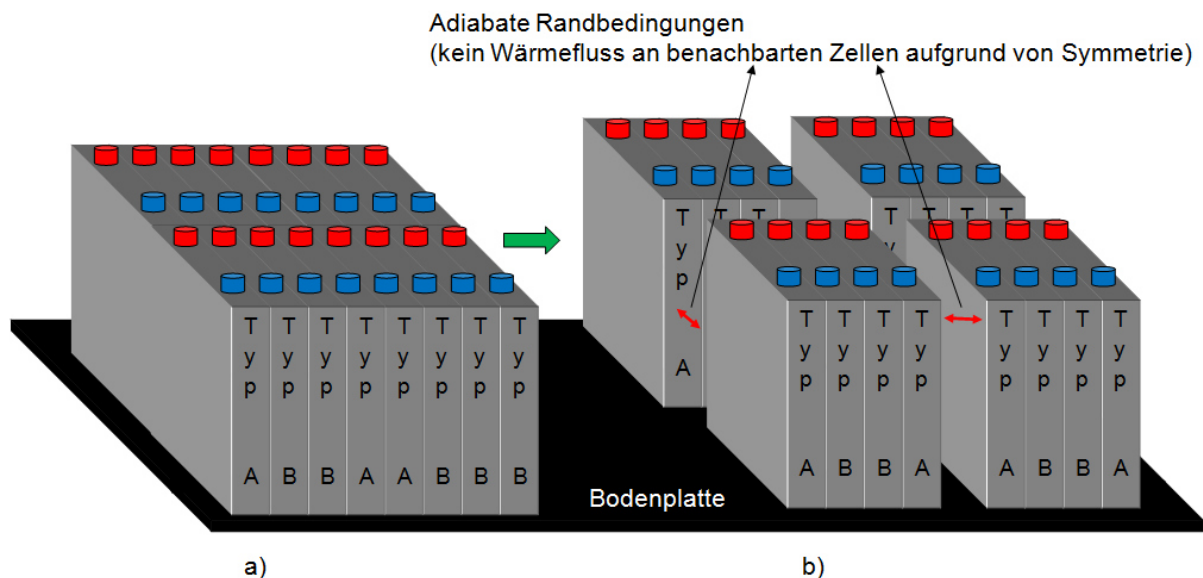


Abbildung 4.2: Nutzung von Symmetrie und adiabatischen Randbedingungen zur Vereinfachung des Modells

Die gleiche adiabatische Randbedingung kann auch bei einer höheren Anzahl von LFP-Batteriezellen genutzt werden.

Zusätzlich ist in Block 3 eine sehr schnelle Kühlung für die LFP-Batteriezellen eingefügt. Hierdurch werden am Ende des Zyklus n und zu Beginn des Zyklus n+1 die LFP-Batteriezellen auf die Start- bzw. auf die vorgegebene Umgebungstemperatur gebracht. Somit können im Modell während einer Simulation verschiedene Jahreszeiten bzw. Umgebungstemperaturen simuliert werden.

4.5 Zyklenzahl und Temperaturprofil

In Block 5 wird die zu simulierende Anzahl an Zyklen vorgegeben. Zusätzlich ist es möglich, das Temperaturprofil bzw. die Umgebungstemperatur vorzugeben, in der die LFP-Batterien gelagert bzw. belastet werden. Außerdem wird in diesem Block der Ladezustandsbereich (SOC) während der Lagerung der LFP-Batterie vorgegeben.

Zusätzlich zählt Block 5 die bereits gefahrenen Zyklen. Zwecks Beschleunigung der Simulation wird pro Tag kalendarischer Alterung die LFP-Batterie nur einmal zyklisch belastet. Dadurch altert die LFP-Batteriezelle innerhalb eines Zyklus gleichzeitig einen Tag kalendarisch. Am Ende eines jeden Zyklus wird die LFP-Batterie wieder komplett geladen.

5 Validierung des Modells

Die Validierung des Modells wird an einer LFP-Batteriezelle durchgeführt. Hierzu werden alle elektrisch gemessenen und thermisch berechneten Parameter in dem Modell der LFP-Batteriezelle in SimulationX implementiert. An dieser Stelle sei vermerkt, dass nur das thermoelektrische Modell einer nicht gealterten LFP-Batteriezelle mit Messungen validiert wird. Die kalendarische und zyklische Alterung wird nicht berücksichtigt. Um die kalendarische Alterung für ein Jahr und die zyklische Alterung für 500 Zyklen zu bestimmen, würde die Untersuchung ein ganzes weiteres Jahr in Anspruch nehmen.

Da aktuell kein genormter Fahrzyklus für E-Autos existiert, wird stattdessen zur Validierung des Modells ein selbst entwickelter einfacher Lade- und Entladezyklus sowie der NEFZ verwendet. Hierbei wird der Fokus auf Zellspannung, -strom und -temperatur gelegt.

5.1 Versuchsaufbau des Batterietestsystems

Zur Validierung des thermoelektrischen Modells der LFP-Batteriezelle wird dasselbe Batterietestsystem – wie in Abschnitt 3.2. beschrieben – verwendet. Der Unterschied besteht allerdings darin, dass die LFP-Batteriezelle nicht mit Wasser sondern nur mit Luft über die freie Konvektion bei unterschiedlichen Temperaturen gekühlt wird. Diese Ergebnisse werden im Anschluss mit denen aus dem thermoelektrischen Modell aus SimulationX verglichen und validiert.

5.2 Einfacher Lade- und Entladezyklus

Zur ersten Validierung des Modells wird ein gering dynamisches Leistungsprofil über einen einfachen Lade- und Entladezyklus konfiguriert. Dieser Lade- und Entladezyklus ist für eine LFP-Batteriezelle generiert und dauert insgesamt 900 s, Abbildung 5.1.

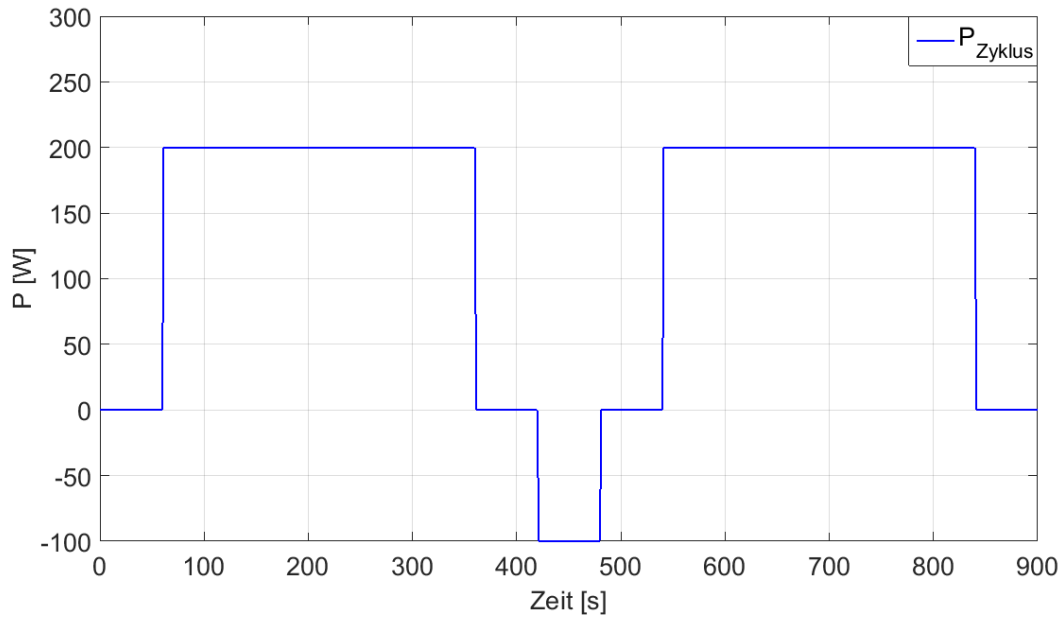


Abbildung 5.1: Leistungsprofil einfacher Lade- und Entladezyklus

Nach 60 s Pause wird die LFP-Batteriezelle für 300 s mit 200 W entladen. Anschließend erfolgt eine weitere Pause von 60 s, und danach wird die LFP-Batteriezelle 60 s lang mit 100 W geladen. Im Anschluss wiederholen sich die ersten 420 s des Zyklus.

5.2.1 Validierung der Spannung

In Abbildung 5.2 ist der Spannungsverlauf des Modells und der Messung angegeben. Weiterhin wird auch der absolute Fehler ΔU_{abs} nach Gleichung (5.1) dargestellt.

$$\Delta U_{\text{abs}} = U_{\text{Messung}} - U_{\text{Modell}} \quad (5.1)$$

Der relative Fehler ΔU_{rel} wird nach Gleichung (5.2) berechnet.

$$\Delta U_{\text{rel}} = \left| \frac{U_{\text{Messung}} - U_{\text{Modell}}}{\max(U_{\text{Messung}}, U_{\text{Modell}})} \right| \quad (5.2)$$

Es lässt sich erkennen, dass der absolute Fehler ΔU_{abs} zwischen Modell und Messung zu Beginn des Zyklus zum Zeitpunkt 1 s ca. 0,081 V und am Ende des Zyklus zum Zeitpunkt 841 s etwa -0,052 V beträgt.

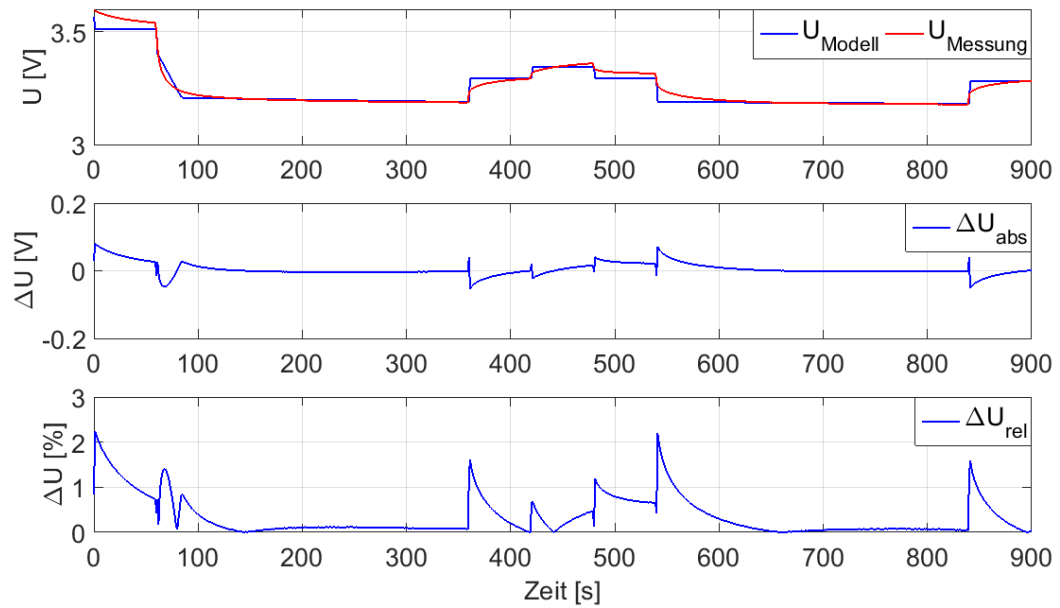


Abbildung 5.2: Spannungsverlauf Modell und Messung im einfachen Lade- und Entladezyklus

Der maximale relative Fehler ΔU_{rel} liegt bei ca. 2,25 % zum Zeitpunkt 1 s. Damit ist das in dieser Arbeit entwickelte Modell um 0,55 % genauer als das von He (2011) untersuchte Modell, siehe Abschnitt 2.1.5.

5.2.2 Validierung des Stroms

Die Stromwerte des Modells und der Messung zeigen ebenfalls eine hohe Übereinstimmung.

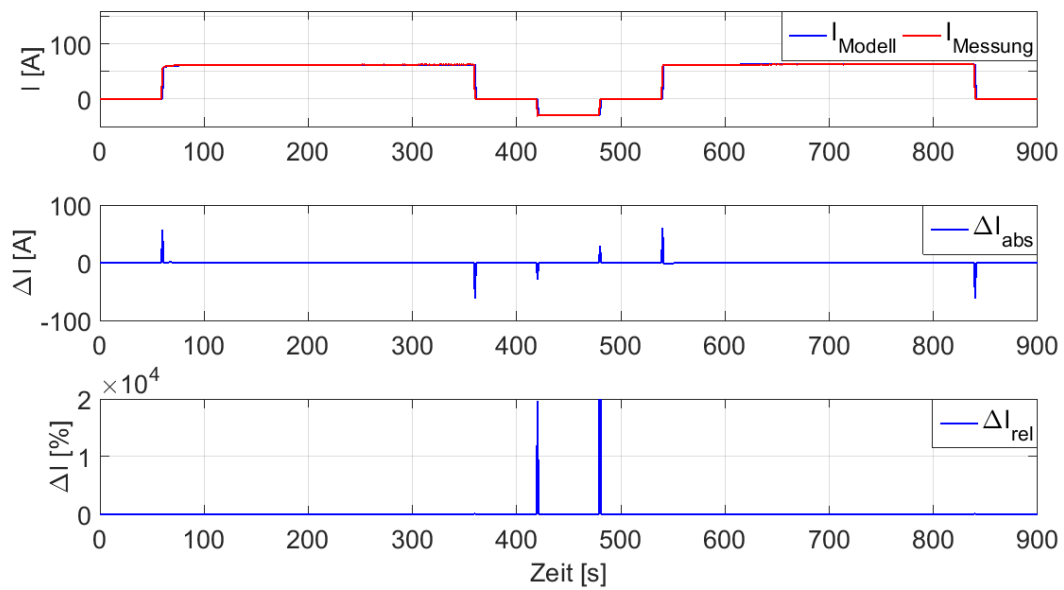


Abbildung 5.3: Stromverlauf Modell und Messung im einfachen Lade- und Entladezyklus

Der absolute Fehler ΔI_{abs} und der relative Fehler ΔI_{rel} entstehen bei Änderung des Leistungsprofils. Dies rührt daher, dass das Modell linear ist, die LFP-Batteriezelle hingegen Nichtlinearitäten wie Ladungsdurchtritt, Doppelschichtkapazität und Festkörperdiffusionsprozesse beinhaltet, siehe Abschnitt 2.1. Sobald eine Änderung des Stromes in dem Modell stattfindet, ändert sich der Strom der „echten“ LFP-Batteriezelle mit zeitlicher Verzögerung. Diese Verzögerung erklärt die kurzzeitig auftretenden Differenzen.

5.2.3 Validierung der Temperatur

Der Vergleich der Temperatur zwischen Modell und Messung zeigt ebenfalls eine hohe Übereinstimmung, Abbildung 5.4.

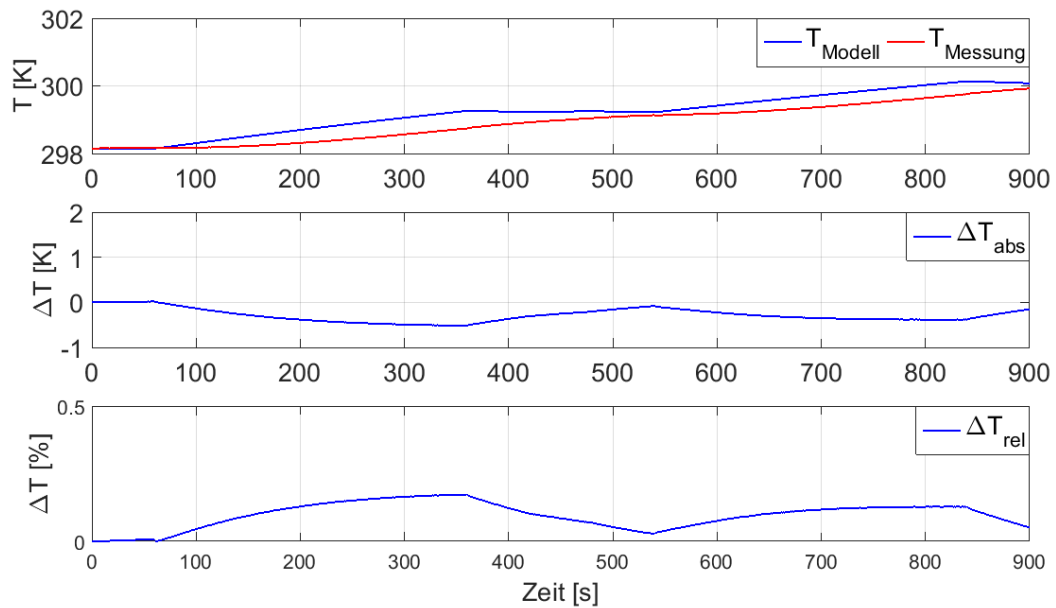


Abbildung 5.4: Temperaturverlauf Modell und Messung im einfachen Lade- und Entladezyklus

Die Starttemperatur ist 298,15 K (25 °C). Die Messung ergibt über den gesamten Zyklus eine etwas niedrigere Temperatur als das Modell. Der absolute Fehler ΔT_{abs} der Temperatur T über den gesamten Lade- und Entladezyklus ist maximal 0,5 K. Der relative Fehler ΔT_{rel} beträgt maximal 0,2 % zum Zeitpunkt 360 s.

5.3 Neuer Europäischer Fahrzyklus (NEFZ)

Für die Klassifikation von Autos in Europa existiert das Euro Car Segment. Eine genaue Aufteilung der einzelnen Segmente ist in (Seisenberger 2012) aufgelistet. In Tabelle 5.1 sind nur die ersten drei Segmente mit jeweils einem Beispielfahrzeug und der entsprechenden Daten der Masse sowie Leistung dargestellt.

Euro Car Segment	Bezeichnung	Beispiel	Masse [kg]	Leistung [kW]
A-Segment	Minicar	Fiat 500 C 1.4C	945	74
B-Segment	Compact	VW CrossPolo 1.6	1064	77
C-Segment	Untere Mittelklasse	VW CrossGolf 1.4 TSI	1359	90

Tabelle 5.1: Klassifikation von Fahrzeugen nach dem Euro Car Segment

Zur weiteren Validierung des Modells wird nun ein dynamisches Leistungsprofil für

ein E-Auto des A-Segments auf Basis des Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) in Advisor generiert, Abbildung 5.5.

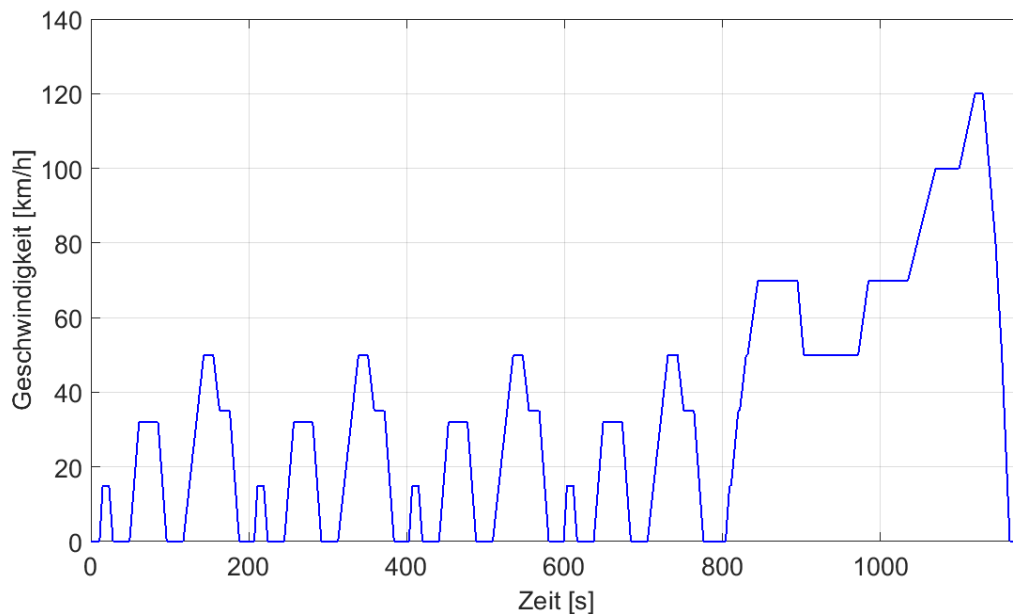


Abbildung 5.5: Geschwindigkeit NEFZ

Der NEFZ setzt sich aus zwei Sequenzen zusammen. Die erste Sequenz stellt einen Stadtfahrzyklus dar, welcher 780 s dauert und 4 km lang ist. Dabei hat das Fahrzeug eine maximale Geschwindigkeit von 50 km/h. Die zweite Sequenz dauert 400 s und stellt einen Außerortsfahrzyklus dar, der 7 km lang ist. Hierbei hat das Fahrzeug eine maximale Geschwindigkeit von 120 km/h (Schmidt 2015). Das Ziel des NEFZ ist üblicherweise die Ermittlung der Emissionen und des Kraftstoffverbrauchs von Verbrennungsmotoren (Liebl 2014).

Advisor ist ein auf Matlab/Simulink basierendes Tool, mit dem eine Analyse von Kraftfahrzeugen aller Art in Hinblick auf Leistung und Kraftstoffverbrauch durchgeführt werden kann. Es können sowohl Kraftfahrzeuge mit Verbrennungsmotor als auch Hybrid-, Brennstoffzellen- und E-Autos analysiert werden.

Zunächst wird in Advisor ein E-Auto des A-Segments mit folgenden Kennwerten erstellt:

- Batterietyp: Lithium-Ionen-Batterie,
- Motor-Leistung $P = 75 \text{ kW}$,
- Gesamte Fahrzeugmasse $m = 903 \text{ kg}$.

In Advisor steht nur eine Lithium-Ionen-Batterie, nicht eine LFP-Batterie zur Auswahl. Anschließend erfolgt eine Simulation dieses E-Autos bei 299,15 K (26 °C) Umgebungstemperatur, indem es den NEFZ durchläuft. Aus dieser Simulation kann nun die von der Lithium-Ionen-Batterie geforderte Leistung während des NEFZ entnommen werden. Die geforderte Leistung wird auf 96 in Reihe geschaltete LFP-Batteriezellen umgerechnet. Somit ergibt sich für eine LFP-Batteriezelle das in Abbildung 5.6 dargestellte Leistungsprofil.

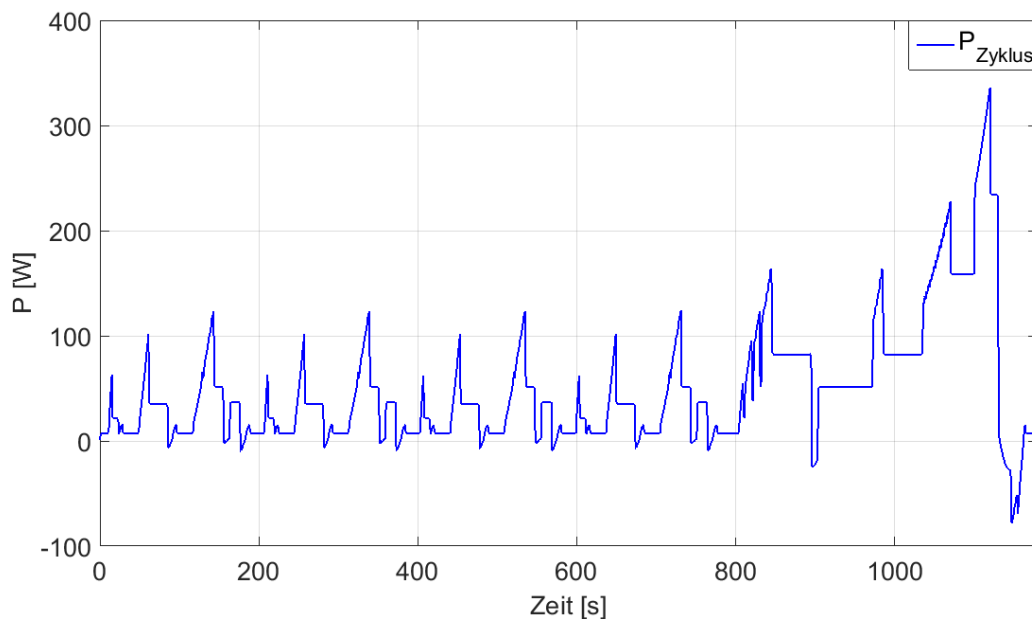


Abbildung 5.6: Leistungsprofil für 1 LFP-Batteriezelle im NEFZ aus Advisor

Anschließend wird mit diesem Leistungsprofil sowohl in SimulationX das thermoelektrische Modell der LFP-Batteriezelle als auch mit dem BaSyTec-Batterietestsystem die „echte“ LFP-Batteriezelle belastet. Dabei werden die Spannungen, die Ströme und die Temperaturen der LFP-Batteriezelle in der Simulation mit der Messung verglichen.

5.3.1 Validierung der Spannung

In Abbildung 5.7 sind Messwerte der Spannung im Modell und in der Messung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass zu Beginn des Zyklus zum Zeitpunkt 86 s eine Differenz ΔU_{abs} von -0,074 V zwischen Modell und Messung auftritt. Im weiteren Verlauf des Fahrzyklus liegt der absolute Fehler ΔU_{abs} ungefähr bei 0 V. Am Ende des Fahrzyklus zum Zeitpunkt 1130 s beträgt die Differenz zwischen Modell

und Messung $-0,058 \text{ V}$.

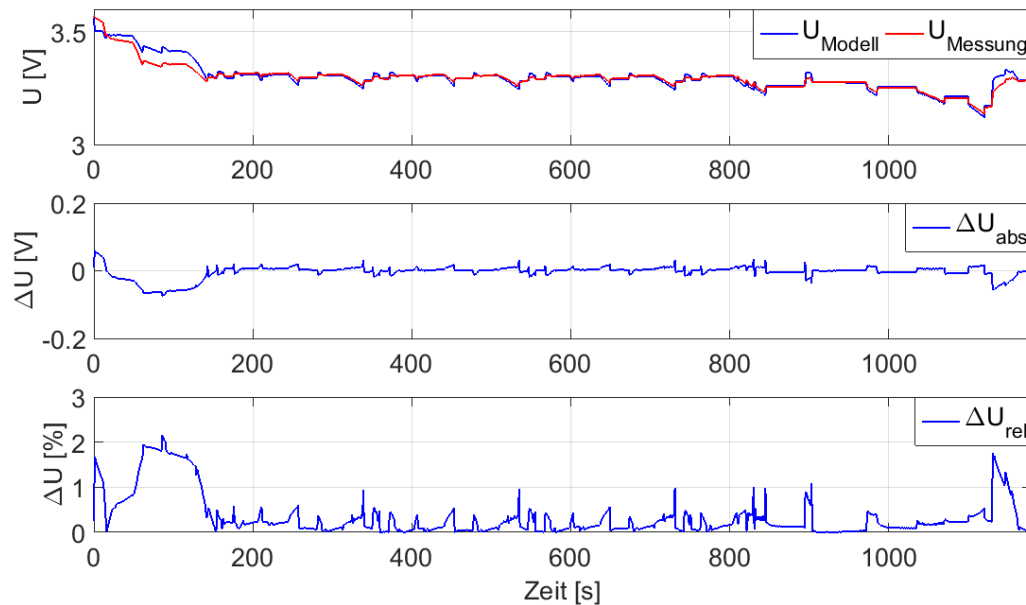


Abbildung 5.7: Spannungsverlauf Modell und Messung im NEFZ (Waheed 2016)

Der relative Fehler ΔU_{rel} beträgt über den gesamten Fahrzyklus maximal 2,2 %. Damit ist das in dieser Arbeit untersuchte Modell auch im NEFZ im Vergleich zu He (2011) um 0,6 % genauer (Waheed 2016), siehe Abschnitt 2.1.5.

5.3.2 Validierung des Stromes

Die Abbildung 5.8 zeigt eine hohe Übereinstimmung des Stromes I zwischen Modell und Messung. Der maximale absolute Fehler ΔI_{abs} beträgt für nahezu die gesamte Zeitdauer 0 A. Nur für den Bruchteil einer Sekunde gibt es während der gesamten Simulation gelegentlich Differenzen zwischen Modell und Messung zwischen $-32,5 \text{ A}$ und 20 A .

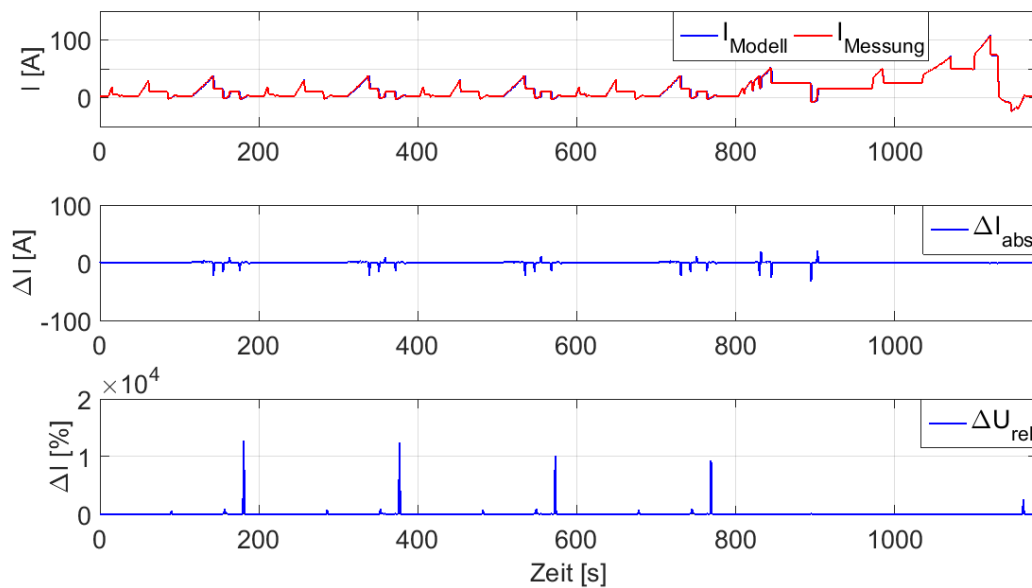


Abbildung 5.8: Stromverlauf Modell und Messung im NEFZ (Waheed 2016)

Der maximale relative Fehler ΔI_{rel} des Stromes ist für eine sehr kurze Zeit bis zu ca. 12000 % hoch. Dies erklärt sich dadurch, dass das Modell linear ist, die LFP-Batteriezelle hingegen Nichtlinearitäten aufweist.

5.3.3 Validierung der Temperatur

Die Starttemperatur der Simulation und der Messung liegt bei 299,15 K (26 °C). In den ersten 800 s sind die Temperaturen der Simulation und der Messung fast identisch. Erst nach 800 s weicht die Messung vom Modell ab. Gegen Ende des Zyklus zum Zeitpunkt 1130 s beträgt der absolute Fehler ΔT_{abs} zwischen Modell und Messung -0,44 K. Der maximale relative Fehler ΔT_{rel} über den gesamten Zyklus beträgt maximal 0,15 %.

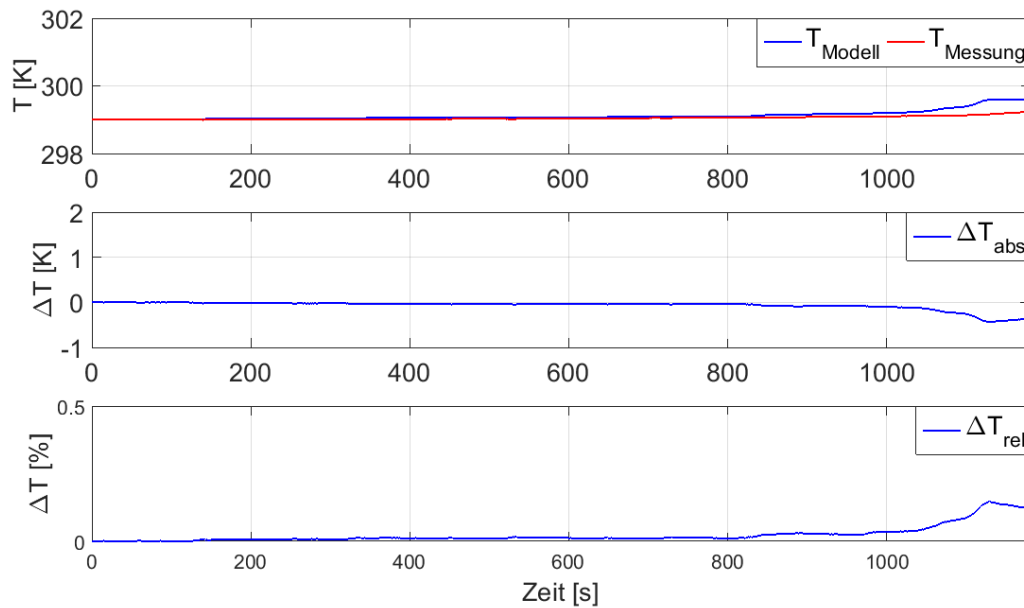


Abbildung 5.9: Temperaturverlauf Modell und Messung im NEFZ (Waheed 2016)

Zur weiteren Validierung des Modells ist die LFP-Batteriezelle zusätzlich bei zwei zufällig gewählten Umgebungstemperaturen von 284,5 K (11,35 °C) und 306 K (32,85 °C) untersucht worden, siehe Anhang, Abschnitt 10.1 und 10.2.

Nachfolgend sind zusammenfassend alle Messwerte zur Validierung des Modells in Tabelle 5.2 dargestellt.

Umgebungs- temperatur [°C] / [K]	ΔU_{abs} [V]	ΔU_{rel} [%]	ΔI_{abs} [A]	ΔI_{rel} [%]	ΔT_{abs} [K]	ΔT_{rel} [%]
11,35 / 284,5	-0,12	3,5	-32,9	1,20e4	-0,89	0,31
26 / 299,15	-0,074	2,2	-32,5	1,28e4	-0,44	0,15
32,85 / 306	-0,069	2	-32,4	1,83e4	-0,33	0,11

Tabelle 5.2: maximaler absoluter und relativer Fehler bei Spannung, Strom und Temperatur zwischen Modell und Messung (Waheed 2016)

Die Tabelle 5.2 zeigt, dass das Modell mit steigender Umgebungstemperatur genauer wird. Die geringste Abweichung zwischen Modell und Messung hinsichtlich Spannung, Strom und Temperatur besteht bei 32,85 °C (306 K) Umgebungstemperatur (Waheed 2016).

5.4 Temperaturgradient der LFP-Batterie

Nachdem das Modell der LFP-Batteriezelle validiert wurde, wird nun untersucht, wie hoch der Temperaturgradient innerhalb einer LFP-Batterie ist. Dazu wird in SimulationX eine LFP-Batterie mit insgesamt 96 LFP-Batteriezellen erstellt. Diese LFP-Batteriezellen werden jeweils mit dem Leistungsprofil eines A-Segment E-Autos im NEFZ gemäß Abbildung 5.6 belastet.

Bei der Erstellung der LFP-Batterie wird folgende Anordnung verwendet, Abbildung 5.10.

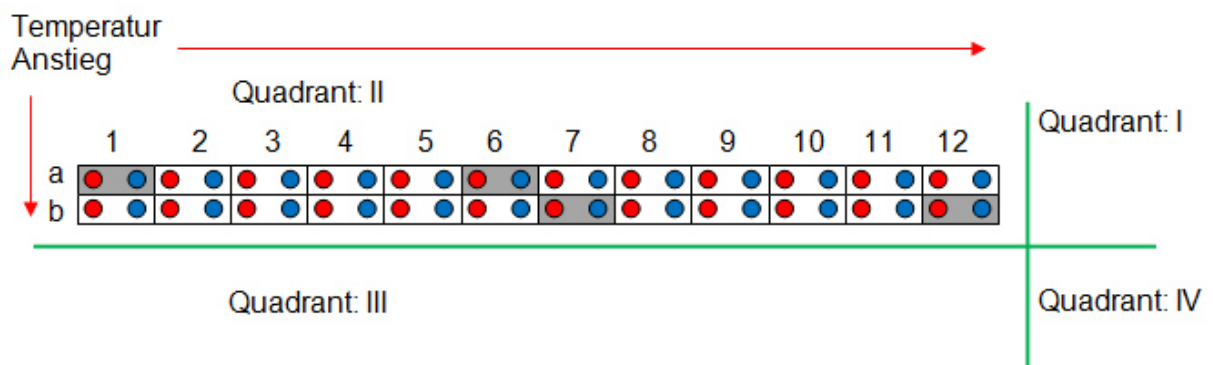


Abbildung 5.10: Aufteilung von 96 LFP-Batteriezellen auf Quadranten I, II, III und IV

Hierbei werden 96 LFP-Batteriezellen gleichmäßig auf vier Quadranten aufgeteilt. Dadurch befinden sich in jedem Quadranten jeweils 24 LFP-Batteriezellen. Aufgrund der adiabatischen Randbedingungen ist es ausreichend, wenn nur die 24 LFP-Batteriezellen im Quadranten II simuliert werden. Aufgrund der Symmetrie wird der Wärmegradient in den Quadranten I, III und IV identisch sein.

Der Temperaturanstieg ist jeweils von außen in Richtung des Zentrums der LFP-Batterie aufgrund der im Zentrum gesetzten adiabatischen Randbedingungen zu erwarten, siehe Abschnitt 4.4. Aus der Simulation ist ersichtlich, dass zwischen der LFP-Batteriezelle a1, a6, b7 und b12 ein geringer Temperaturunterschied vorhanden ist. Der Temperaturunterschied zwischen der kühlgsten LFP-Batteriezelle a1 und der wärmsten LFP-Batteriezelle b12 liegt am Ende des NEFZ bei 0,0035 K, Abbildung 5.11.

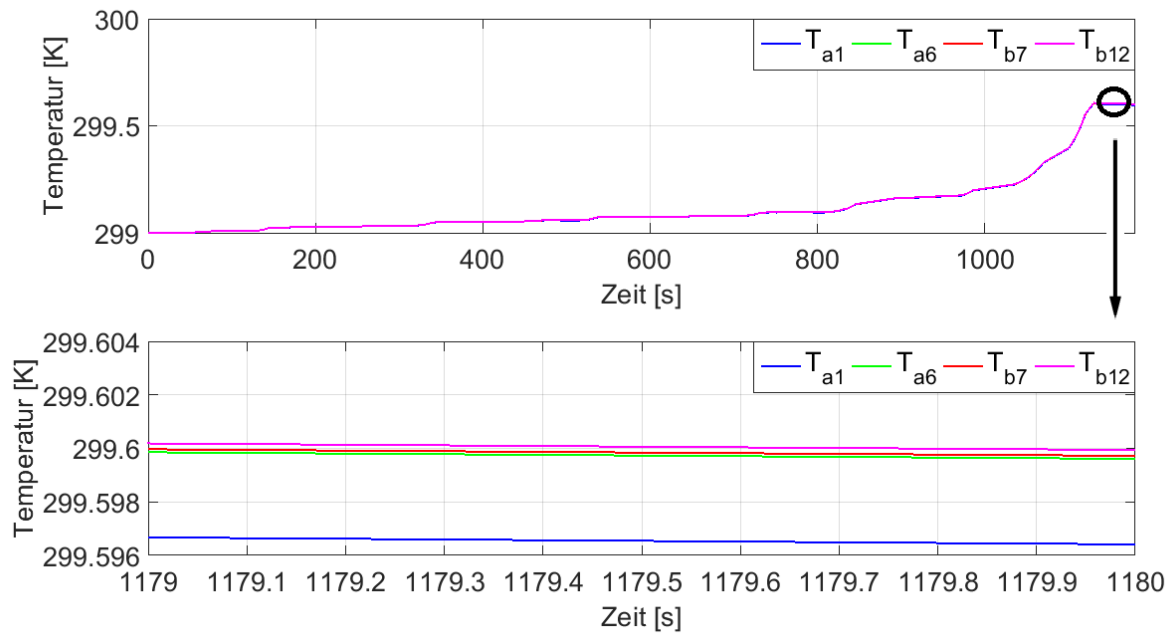


Abbildung 5.11: Temperaturgradient der LFP-Batterie für ein A-Segment E-Auto im NEFZ

Im folgenden Schritt wird ein Leistungsprofil für ein C-Segment E-Auto für den NEFZ in Advisor mit folgenden Kennwerten generiert:

- Batterietyp: Lithium-Ionen-Batterie,
- Motor-Leistung $P = 100$ kW,
- Gesamte Fahrzeugmasse $m = 1379$ kg.

Die Abbildung 5.12 zeigt die vom C-Segment E-Auto benötigte Leistung während des NEFZ.

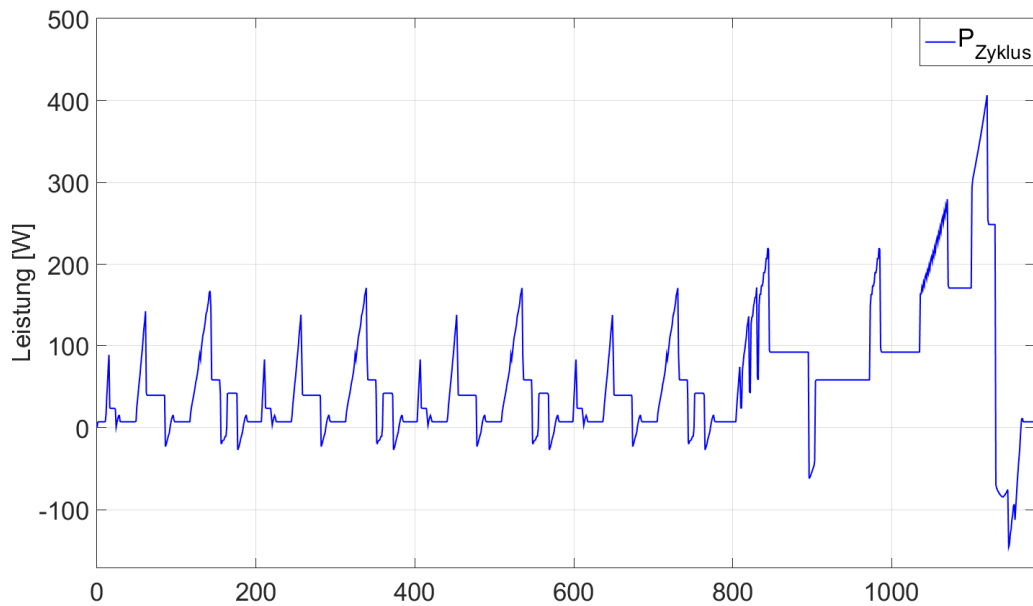


Abbildung 5.12: Leistungsprofil C-Segment E-Auto pro LFP-Batteriezelle im NEFZ aus Advisor

Auch hier wird die gesamte benötigte Leistung auf 96 LFP-Batteriezellen aufgeteilt. Das C-Segment E-Auto beansprucht während der gesamten Fahrt signifikant mehr Leistung pro LFP-Batteriezelle. Am Ende des Fahrzyklus beträgt die Leistung bis zu 400 W pro LFP-Batteriezelle.

Ebenso zeigt sich nur ein sehr geringer Temperaturunterschied von 0,007 K zwischen der wärmsten und der kältesten LFP-Batteriezelle am Ende des Fahrzyklus, Abbildung 5.13.

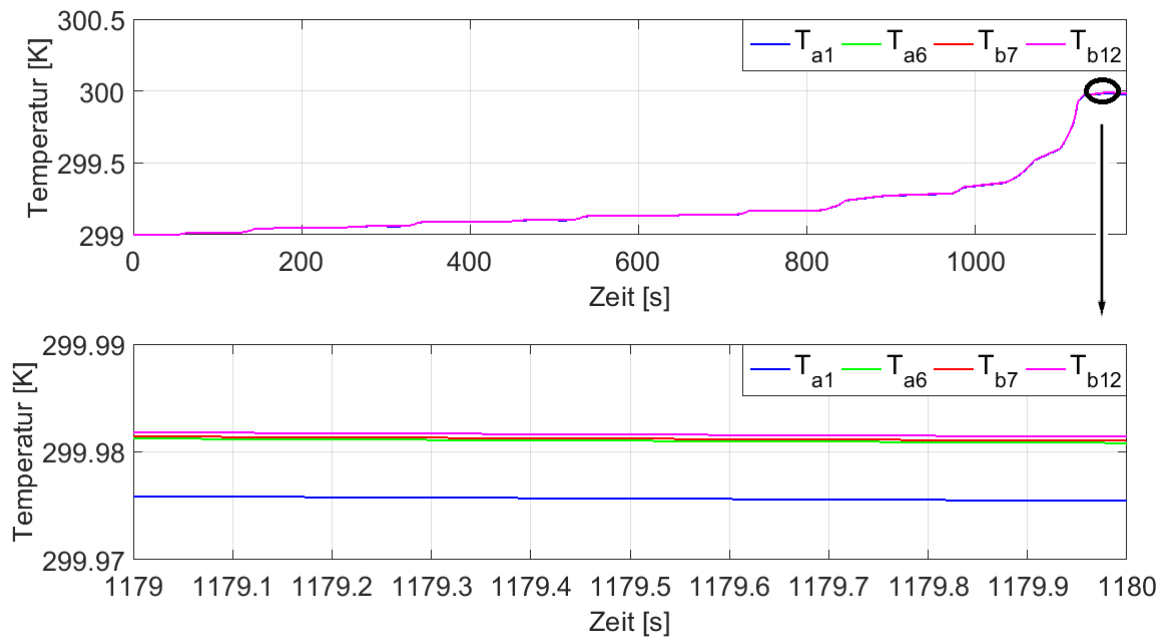


Abbildung 5.13: Temperaturgradient in der LFP-Batterie für ein C-Segment E-Auto im NEFZ

Da in der gesamten LFP-Batterie sowohl bei einem A-Segment als auch bei einem C-Segment E-Auto nahezu eine konstante Temperatur herrscht, erscheint es ausreichend für die weitere Untersuchung, nur eine einzelne LFP-Batteriezelle zu betrachten und die Untersuchungsergebnisse auf die gesamte LFP-Batterie zu skalieren.

6 Lebensdauer der LFP-Batteriezele

In diesem Kapitel wird die Lebensdauer einer LFP-Batteriezele unter Berücksichtigung des Batteriepackaging (Anzahl), der Wärmeentwicklung, der Fahrzeugreichweite sowie der Batteriekosten am Beispiel eines A-Segment und eines C-Segment E-Autos untersucht und miteinander verglichen.

Es ist bekannt, dass ein C-Segment E-Auto bei gleichem Fahrzyklus mehr Energie benötigt als ein A-Segment E-Auto. Ursache hierfür ist unter anderem die höhere Massenträgheit des C-Segment E-Autos während der Beschleunigungsphase. Infolgedessen benötigt die LFP-Batterie des C-Segment E-Autos, bei gleicher Anzahl an LFP-Batteriezellen, einen höheren Strom als die LFP-Batterie des A-Segment E-Autos. Aufgrund des höheren Stromes erwärmen sich die LFP-Batteriezellen des C-Segment E-Autos stärker. Gleichzeitig werden die LFP-Batteriezellen im Vergleich zum A-Segment E-Auto durch den höheren Strom tiefer entladen, was die Lebensdauer zusätzlich reduziert.

Es soll herausgefunden werden, wie hoch die Lebensdauer der LFP-Batteriezellen im C- und A-Segment E-Auto ist. Zusätzlich wird die Differenz der Lebensdauer der LFP-Batterien, bei gleicher Anzahl von LFP-Batteriezellen, im A-Segment und im C-Segment E-Auto ermittelt.

Anschließend wird die Anzahl der LFP-Batteriezellen des C-Segment E-Autos erhöht, bis die LFP-Batteriezellen mindestens dieselbe Lebensdauer erreichen wie die LFP-Batteriezellen des A-Segment E-Autos, um auf dieser Grundlage das Verhältnis von Reichweite zu (Anschaffungs-)Kosten vergleichen zu können.

6.1 Ermittlung der Lebensdauer

Im Folgenden wird die Ermittlung der Lebensdauer unter Berücksichtigung der jeweiligen Randbedingungen beschrieben.

6.1.1 Kombinationsmöglichkeiten der kalendarischen und der zyklischen Alterung

Generell sind in der Simulation alle erdenklichen Kombinationen zwischen den Messdaten der kalendarischen (A_{cal}) und der zyklischen Alterung (A_{cyc}) möglich. Demnach kann dargestellt werden, wie ein E-Auto altert, das nach einer Fahrt im Sommer bei 40 °C Außentemperatur im Freien abgestellt wird, im Vergleich zu einem

E-Auto, das bei 25 °C in der Garage abgestellt wird. Wenn das E-Auto im Sommer nach der Fahrt im Freien bei 40 °C abgestellt wird, so ist die entsprechende kalendarische Alterung A_{cal} zu berücksichtigen. Wird das Fahrzeug nach der Fahrt aber in einer kühleren Garage bei 25 °C abgestellt, so ist eine andere A_{cal} zu berücksichtigen.

Außerdem sollte für die gesamte Simulationsdauer (1 Woche, 1 Monat, 1 Jahr) nur eine A_{cal} herangezogen werden, da die A_{cal} der LFP-Batteriezellen einen exponentiellen Anstieg nach dem erweiterten Arrhenius-Gesetz aufweisen. Dadurch ist der Gradient der A_{cal} in den ersten Tagen deutlich größer und nimmt mit der Zeit ab, Abbildung 6.1.

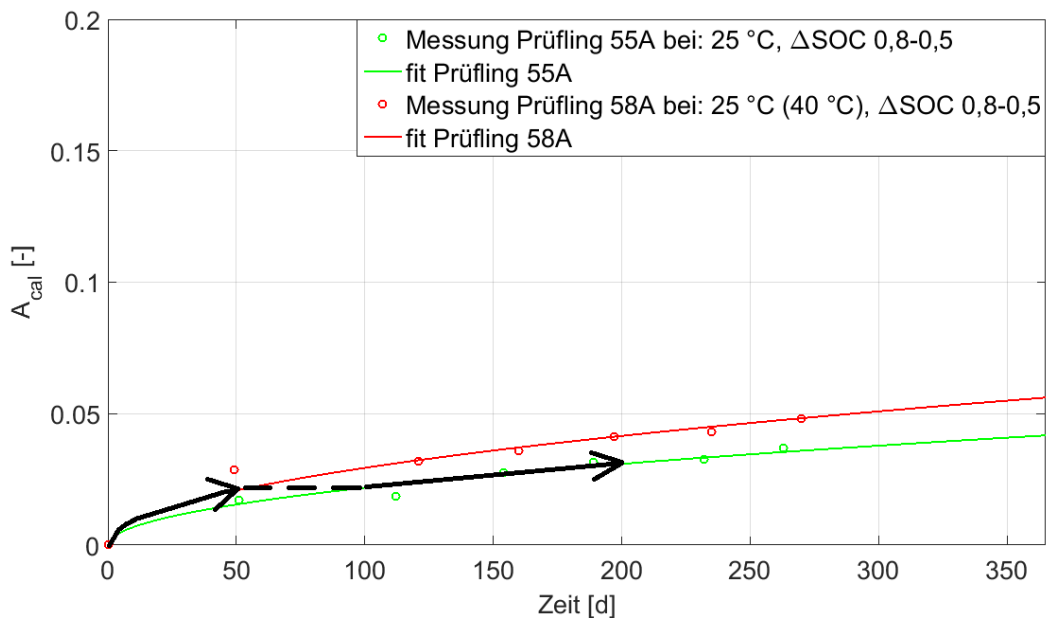


Abbildung 6.1: Gradient der kalendarischen Alterung A_{cal}

Somit ist der Gradient der kalendarischen Alterung A_{cal} über die Zeit nicht konstant.

$$\frac{dA_{cal}}{dt} \neq \text{konstant} \quad (6.1)$$

Der Prüfling 58A hat bei Anwendung der kalendarischen Alterung $A_{cal,58A}$ bei der Simulation der ersten 50 Tage einen Wert von 0,02. Wenn nun die Lagerungstemperatur des Prüflings für die nächsten 150 Tage von 40 °C auf 25 °C verändert wird, so muss ein neues $\frac{dA_{cal,55A}}{dt}$ (Prüfling 55A) zum Zeitpunkt von 100 Tagen gewählt werden. Da die neue $A_{cal,55A}$ zum Zeitpunkt von 100 Tagen

startet, ist der $\frac{dA_{cal,55A}}{dt}$ niedriger als nach 50 Tagen.

Außerdem ist nicht bekannt, wie eine LFP-Batteriezelle während der Lagerung auf eine Änderung der Temperatur reagiert.

Einfacher ist es mit der zyklischen Alterung A_{cyc} der LFP-Batteriezelle. Hierbei zeigt die LFP-Batteriezelle ein lineares Verhalten. Dadurch ist der Gradient der A_{cyc} für die jeweilige Testreihe konstant.

$$\frac{dA_{cyc}}{dCycle} = \text{konstant} \quad (6.2)$$

Somit kann die gesamte $A_{cyc,a}$ aus der Summe der einzelnen A_{cyc} berechnet werden.

$$A_{cyc,a} = \frac{dA_{cyc,I}}{dCycle,I} \cdot \text{cycles, I} + \frac{dA_{cyc,II}}{dCycle,II} \cdot \text{cycles, II} + \dots + \frac{dA_{cyc,n}}{dCycle,n} \cdot \text{cycles, n} \quad (6.3)$$

6.1.2 Zusammenstellung der LFP-Batterie

Um die Batteriekonfiguration (Anzahl der LFP-Batteriezellen in Reihenschaltung) abschätzen zu können, wird zunächst diskutiert, welche Randbedingungen die LFP-Batterie aufweisen muss. Damit eine LFP-Batterie für die Untersuchung geeignet ist, muss sie bestimmte elektrische Kenndaten aufweisen. Die typische Batteriespannung eines E-Autos ist laut Broussley (2007) größer als 300 V, und die Batterieenergie sollte zwischen 10 bis 30 kWh liegen. Wenn die LFP-Batteriezellen ausschließlich in Reihe geschaltet werden, so müssen mindestens 94 LFP-Batteriezellen eine LFP-Batterie bilden, Tabelle 6.1.

Dennoch wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass zur Nutzung der adiabatischen Randbedingungen für das Zusammenstellen der LFP-Batteriezellen deren Anzahl durch 4 teilbar sein muss, siehe Abschnitt 4.4.

Anzahl LFP-Batteriezellen [-]	Nennspannung LFP-Batteriezelle [V]	Nennspannung LFP-Batterie [V]	Energie LFP-Batterie [kWh]
94	3,2	300,8	14,54
96	3,2	307,2	14,85

Tabelle 6.1: Konfiguration der LFP-Batterie aus Reihen- und Parallelschaltung von LFP-Batteriezellen

Somit muss die kleinste zu simulierende LFP-Batterie mindestens 96 LFP-

Batteriezeilen aufweisen.

6.1.3 Durchschnittliche Umgebungstemperatur im Jahr

Die Umgebungstemperatur für die Simulation wird aus Daten des Deutschen Wetterdienstes entnommen. Hierzu wird die durchschnittliche Umgebungstemperatur in Deutschland zwischen Juli 2014 bis Juni 2015 herangezogen, Tabelle 6.2 (statista 2015).

Zeitraum Juli 2014-Juni 2015	mittlere Temperatur Deutschland [°C]	mittlere Temperatur Deutschland [K]	Zeitraum der Untersuchung in Tagen [d]
Juli 2014	19,2	292,35	0-31
August 2014	16	289,15	32-62
September 2014	14,9	288,05	63-92
Oktober 2014	11,9	285,05	93-123
November 2014	6,4	279,55	124-153
Dezember 2014	2,6	275,75	154-184
Januar 2015	2,1	275,25	185-215
Februar 2015	0,6	273,75	216-243
März 2015	5,2	278,35	244-274
April 2015	8,6	281,75	275-304
Mai 2015	12,5	285,65	305-335
Juni 2015	16	289,15	336-365
mittlere Jahresdurchschnitts- temperatur:	9,66	282,81	

Tabelle 6.2: Mittlere Temperatur in Deutschland im Zeitraum Juli 2014 bis Juni 2015

Somit wird in der Simulation für die Anzahl der Tage in dem jeweiligen Monat die entsprechende Umgebungstemperatur vorgegeben, Abbildung 6.2.

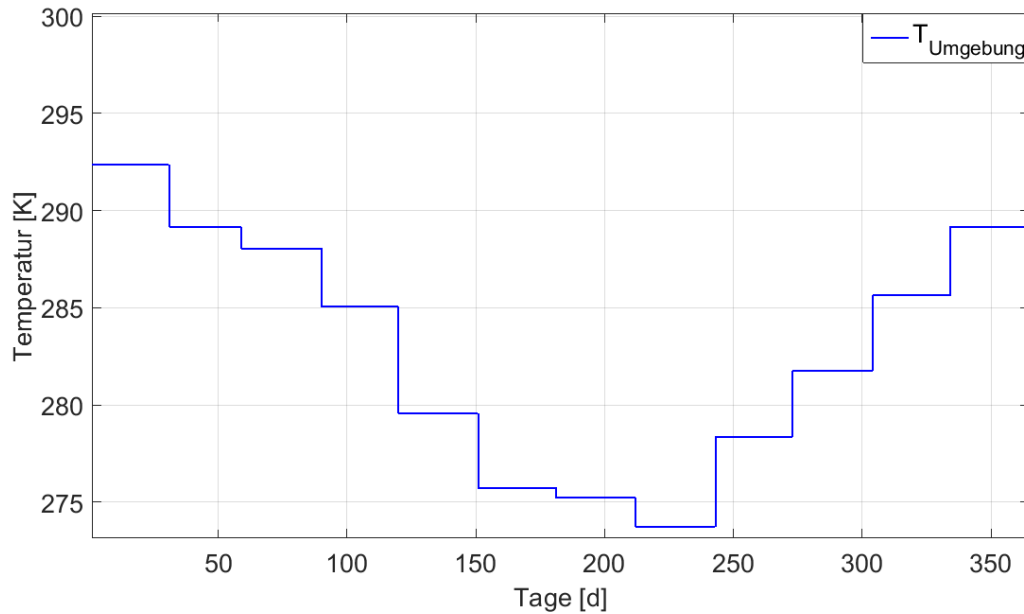


Abbildung 6.2: Durchschnittliche Temperatur in Deutschland von Juli 2014 bis Juni 2015

Diese Temperatur dient als Grundlage für die Simulation der zyklischen Alterung der LFP-Batteriezelle.

Außerdem wird zur Simulation der kalendarischen Alterung die LFP-Batteriezelle bei einer mittleren Jahresdurchschnittstemperatur von 282,81 K temperiert, Tabelle 6.2.

Da die mittlere Temperatur in Deutschland zwischen 273,75 K (0,6 °C) und 292,35 K (19,2 °C) schwankt, sind die Messergebnisse aller Testreihen, die bei 313,15 K (40 °C) durchgeführt wurden, zunächst nicht erforderlich. Dennoch sind diese Testreihen im Batteriemodell implementiert, um auch Simulationen für wärmere Gebiete bei Bedarf durchführen zu können.

6.1.4 Konfiguration und Fahrprofil des E-Autos in Advisor

Die Kenndaten und der Fahrzyklus für das A- und C-Segment E-Auto wurden bereits in Abschnitt 5.3 und Abbildung 5.5 dargestellt. Alle Kenndaten des A- und C-Segment E-Autos sind nachfolgend in Tabelle 6.3 zusammenfassend dargestellt.

Kenndaten	A-Segment E-Auto	C-Segment E-Auto
Batterietyp	Lithium-Ionen-Batterie	Lithium-Ionen-Batterie
Motor-Leistung [kW]	75	100
Gesamte Fahrzeugmasse [kg]	903	1379
Fahrzyklus	4 x NEFZ	4 x NEFZ

Tabelle 6.3: Kenndaten und Fahrzyklus A- und C-Segment E-Auto

Für die Simulation wird jeweils der NEFZ verwendet. Allerdings dauert dieser Fahrzyklus nur 1180 s. Im einfachen NEFZ hat die kleinste LFP-Batterie, bestehend aus 96 LFP-Batteriezellen, sowohl beim A-Segment als auch beim C-Segment E-Auto ein DOD zwischen 0,08 und 0,01, Abbildung 6.3.

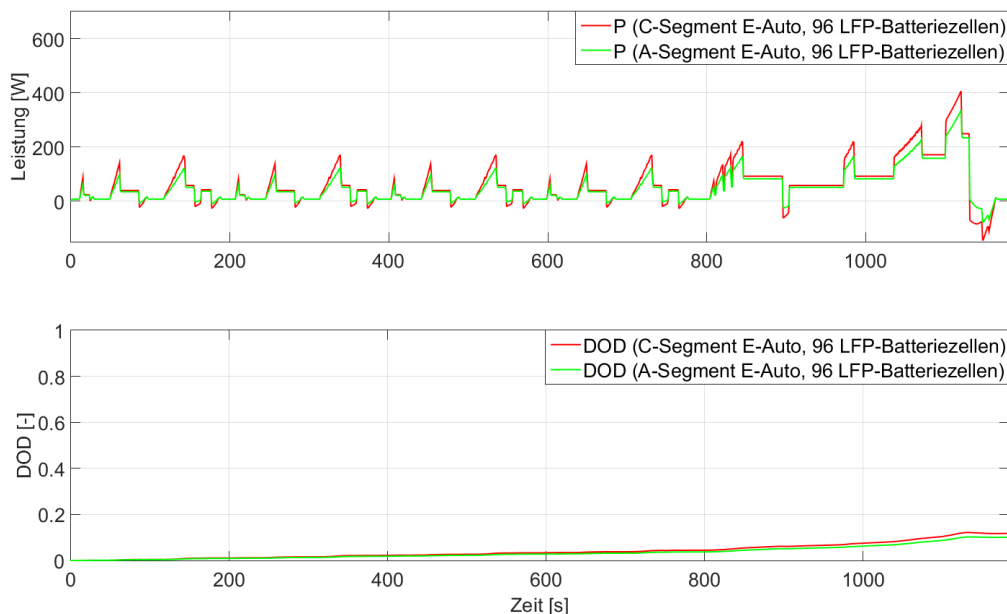


Abbildung 6.3: Leistungsprofil P und Entladetiefe DOD des A- und C-Segment E-Autos mit jeweils 96 LFP-Batteriezellen im einfachen NEFZ

Damit die LFP-Batterien mit 96 LFP-Batteriezellen bis ca. 0,5 DOD entladen werden können, erscheint es hier sinnvoll, den Fahrzyklus viermal nacheinander anzuwenden. Dadurch muss jede LFP-Batteriezelle im A- und C-Segment E-Auto folgende Leistung zur Verfügung stellen, siehe Abbildung 6.4.

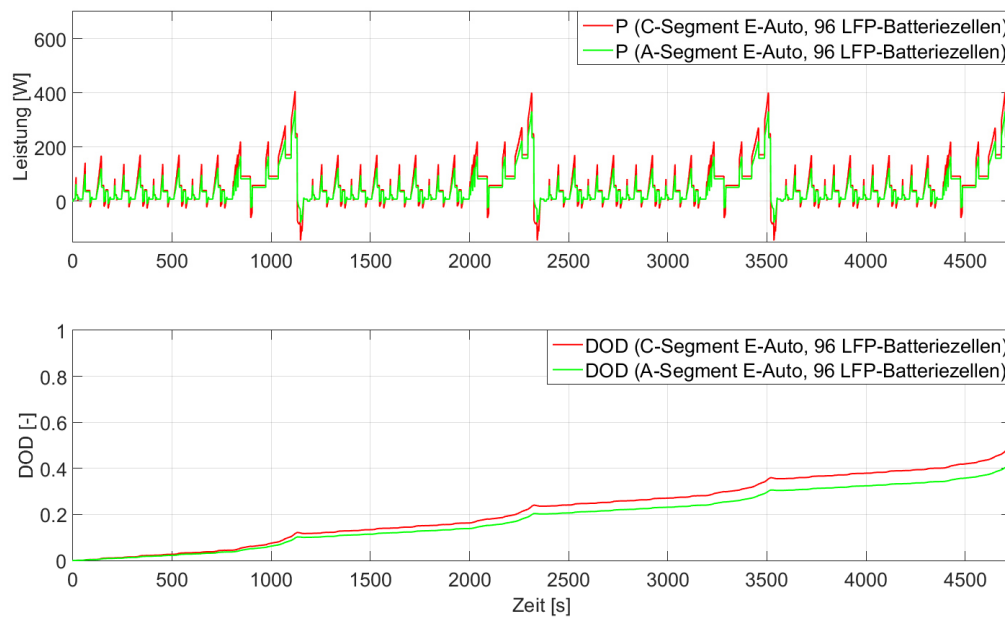


Abbildung 6.4: Leistungsprofil P und Entladetiefe DOD des A- und C-Segment E-Autos mit jeweils 96 LFP-Batteriezeilen im vierfachen NEFZ

Das A-Segment E-Auto hat ein DOD von 0,41 und das C-Segment E-Auto ein DOD von 0,47.

An dieser Stelle sei vermerkt, dass zur Simulation des Gesundheitszustands SOH die LFP-Batteriezeile täglich mit dem Leistungsprofil des vierfachen NEFZ belastet wird, d. h. die simulierten 4720 s entsprechen einem Tag.

Der einfache NEFZ hat eine Länge von 11,028 km (Schmidt 2015), sodass das E-Auto jeden Tag eine Strecke von 44,112 km zurücklegt.

6.1.5 Ergebnis für die Lebensdauer der LFP-Batteriezeile in den E-Autos

Im nächsten Schritt wird eine Simulation mit dem A- und C-Segment E-Auto mit einer LFP-Batterie, bestehend aus jeweils 96 LFP-Batteriezeilen, durchgeführt und ausgewertet. Hierbei werden Strom I, Temperatur T und Entladetiefe DOD der LFP-Batteriezeile betrachtet und dargestellt. Diese drei genannten Parameter sind ausschlaggebend für die zyklische Alterung der LFP-Batteriezeile, siehe Abschnitt 3.1.4.

Zum besseren Verständnis werden zunächst alle Daten für den Strom I sowohl für den Zeitraum von einem Jahr als auch für den Zeitraum von zwei Tagen dargestellt, Abbildung 6.5. Im oberen Diagramm der Abbildung 6.5 sind die Stromverläufe der E-

Autos für 365 Tage eingetragen. Es ist zu erkennen, dass die E-Autos im Winter einen höheren Strom I benötigen als im Sommer. Dies ist bedingt durch den höheren Entlade- und Ladewiderstand R_{disch} und R_{ch} der LFP-Batteriezele, siehe Abschnitt 3.2.2.

Die Abbildung 6.5 zeigt außerdem, dass die LFP-Batteriezele im C-Segment E-Auto einen höheren Strom I aufweisen als die LFP-Batteriezele im A-Segment E-Auto.

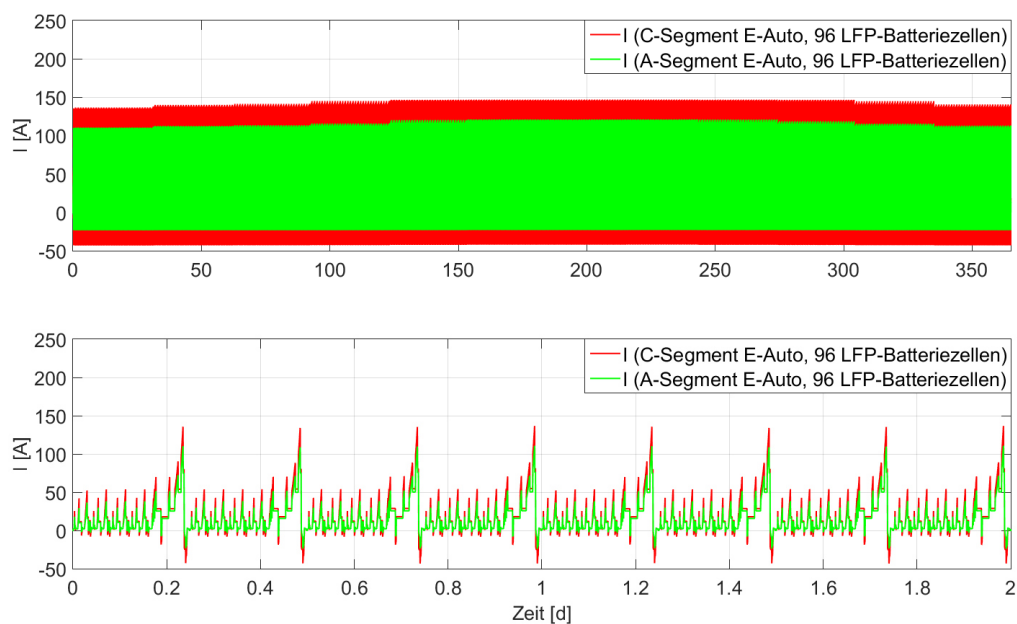


Abbildung 6.5: Verlauf Strom I des A- und C-Segment E-Autos mit jeweils 96 LFP-Batteriezele nach 1 Jahr (oben) und nach 2 Tagen (unten)

Der Strom I der LFP-Batteriezele im NEFZ ist sehr dynamisch. Deshalb wird als Referenzwert für die zyklische Alterung der LFP-Batteriezele die Hälfte der maximalen Stromamplitude in jedem Fahrzyklus für das jeweilige E-Auto gewählt. Somit ist die maximale Stromamplitude im Sommer (Juli, Tag 0) kleiner als im Winter (Februar, Tag 216), Abbildung 6.6. Das C-Segment E-Auto hat am Ende des Fahrzyklus 0 bzw. am Tag 0 eine maximale Stromamplitude von 137 A. Das A-Segment E-Auto hat eine maximale Stromamplitude von 111 A. Im Winter steigt die maximale Stromamplitude des C-Segment E-Autos auf 148 A und die Stromamplitude des A-Segment E-Autos auf 121 A.

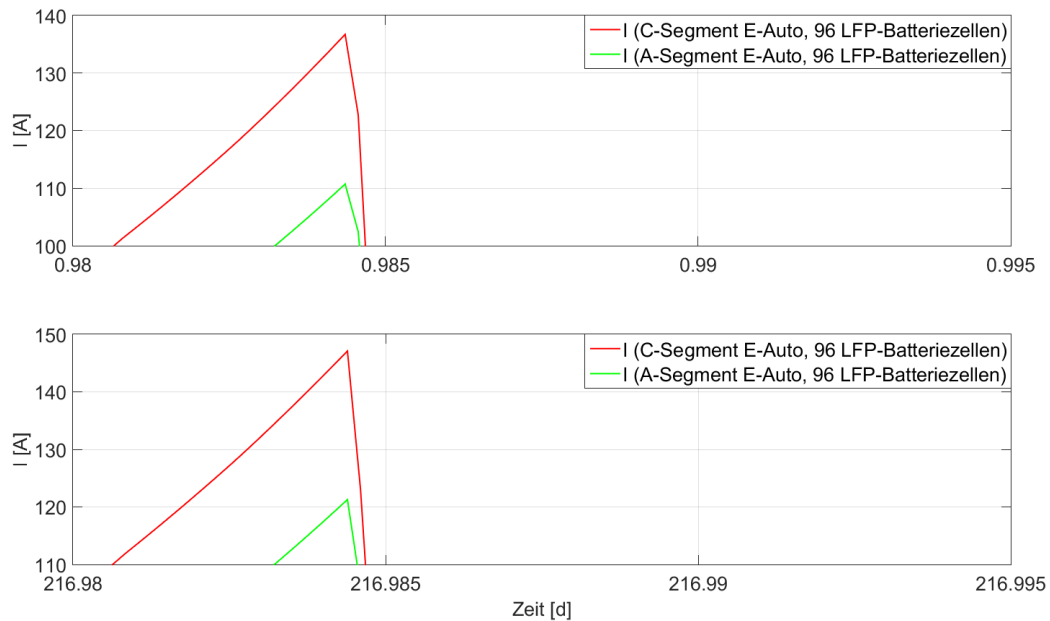


Abbildung 6.6: Maximale Stromamplitude I des A- und im C-Segment E-Autos mit jeweils 96 LFP-Batteriezele am Ende des Fahrzyklus im Sommer (Tag 0) und im Winter (Tag 216)

In der folgenden Abbildung 6.7 zeigt das obere Diagramm die Temperatur T der LFP-Batteriezele für einen Zeitraum von 365 Tagen. Es ist zu erkennen, dass die Temperatur T der LFP-Batteriezele im Winter eine höhere Temperaturdifferenz zwischen Beginn und Ende des Fahrzyklus aufweist als im Sommer. Auch dies ist bedingt durch den höheren Entlade- und Ladewiderstand R_{disch} und R_{ch} der LFP-Batteriezele bei kälteren Temperaturen, siehe Abschnitt 3.2.2.

Das untere Diagramm in der Abbildung 6.7 zeigt, dass aufgrund des höheren Stromverbrauches I die Temperatur T im C-Segment E-Auto höher ist als im A-Segment E-Auto.

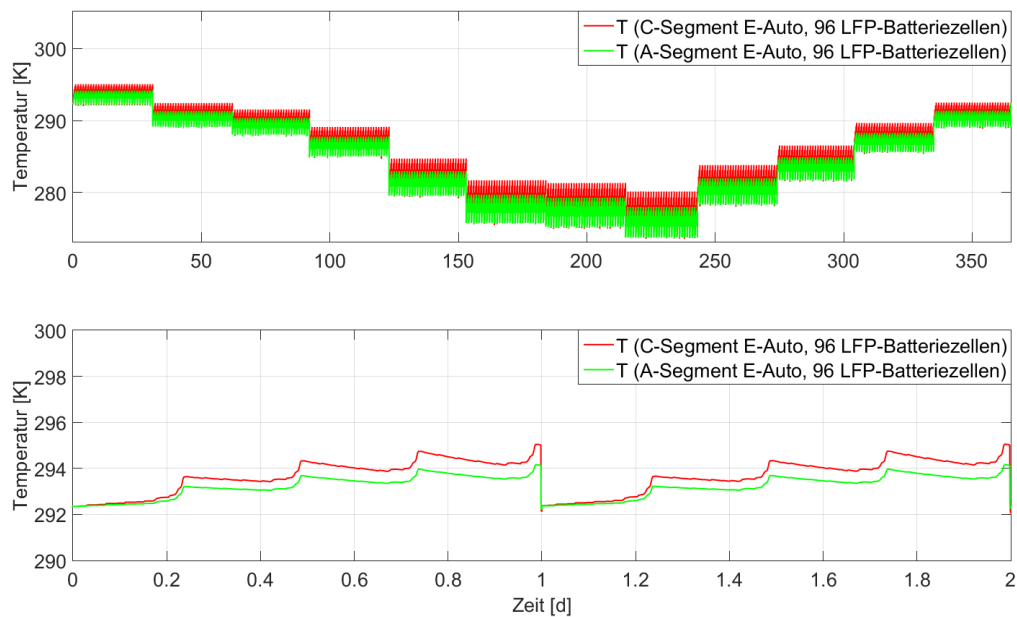


Abbildung 6.7: Verlauf Temperatur T des A- und C-Segment E-Autos mit jeweils 96 LFP-Batteriezeilen nach 1 Jahr (oben) und nach 2 Tagen (unten)

Die Temperatur T der LFP-Batteriezeile im C-Segment E-Auto steigt im Sommer (Juli, Tag 0) von 292,35 K bis auf 295,05 K am Ende des Fahrzyklus an. Am Ende eines jeden Fahrzyklus bzw. Tages wird die Temperatur T der LFP-Batteriezeile auf die Ausgangstemperatur zurückgestellt. Die Temperatur T der LFP-Batteriezeile im A-Segment E-Auto beträgt am Ende des vierfachen NEFZ 294,25 K.

Im Winter (Februar, Tag 216) steigt die Temperatur T der LFP-Batteriezeile im C-Segment E-Auto von 273,75 K auf 280,1 K an. Die Temperatur T der LFP-Batteriezeile im A-Segment E-Auto beträgt am Ende des Fahrzyklus 278,1 K, Abbildung 6.8.

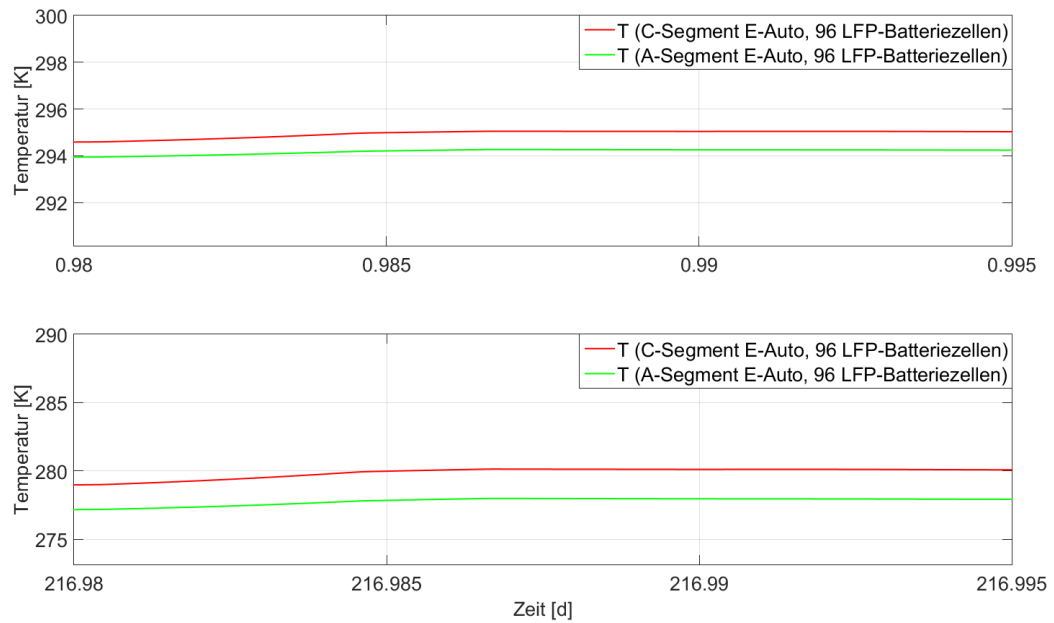


Abbildung 6.8: Maximale Temperatur T des A- und C-Segment E-Autos mit jeweils 96 LFP-Batteriezellen am Ende des Fahrzyklus im Sommer (Tag 0) und Winter (Tag 216)

Die Entladetiefe DOD der LFP-Batteriezele bei den E-Autos ist im Sommer etwas geringer als im Winter, siehe unteres Diagramm in Abbildung 6.9.

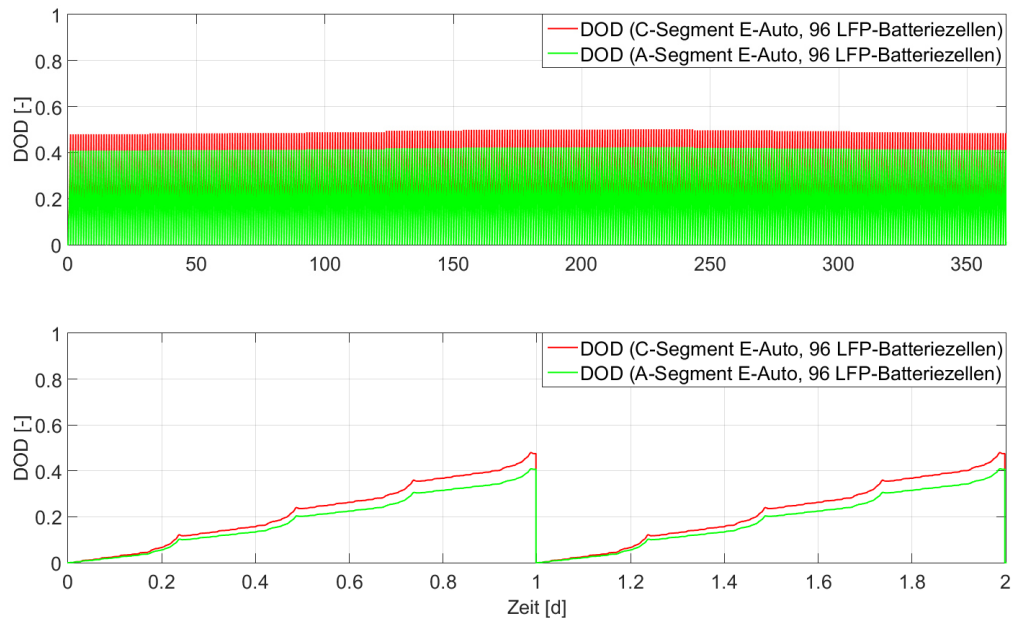


Abbildung 6.9: Verlauf Entladetiefe DOD des A- und C-Segment E-Autos mit jeweils 96 LFP-Batteriezellen nach 1 Jahr (oben) und nach 2 Tagen (unten)

Die Entladetiefe DOD der LFP-Batteriezele des C-Segment E-Autos beträgt 0,475, die Entladetiefe DOD des A-Segment E-Autos liegt bei 0,408, Abbildung 6.10.

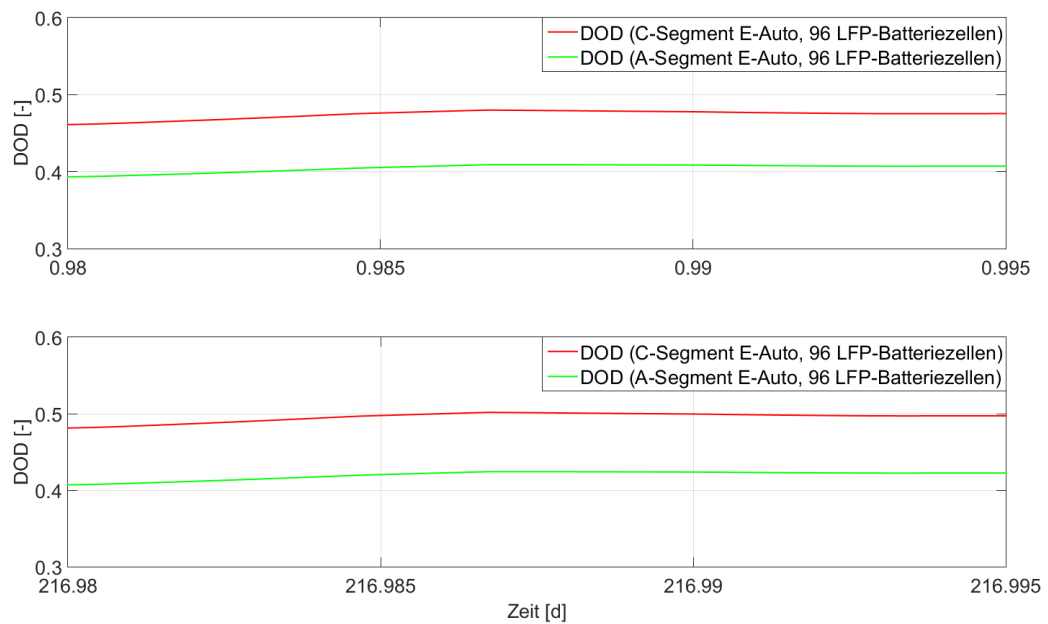


Abbildung 6.10: DOD des A- und des C-Segment E-Autos mit jeweils 96 LFP-Batteriezele am Ende des Fahrzyklus im Sommer (Tag 0) und Winter (Tag 216)

Zur Berechnung der Lebensdauer der LFP-Batteriezele im A- und C-Segment E-Auto wird die Simulation solange durchgeführt, bis der SOH der LFP-Batteriezele kleiner als 0,8 ist, Abbildung 6.11.

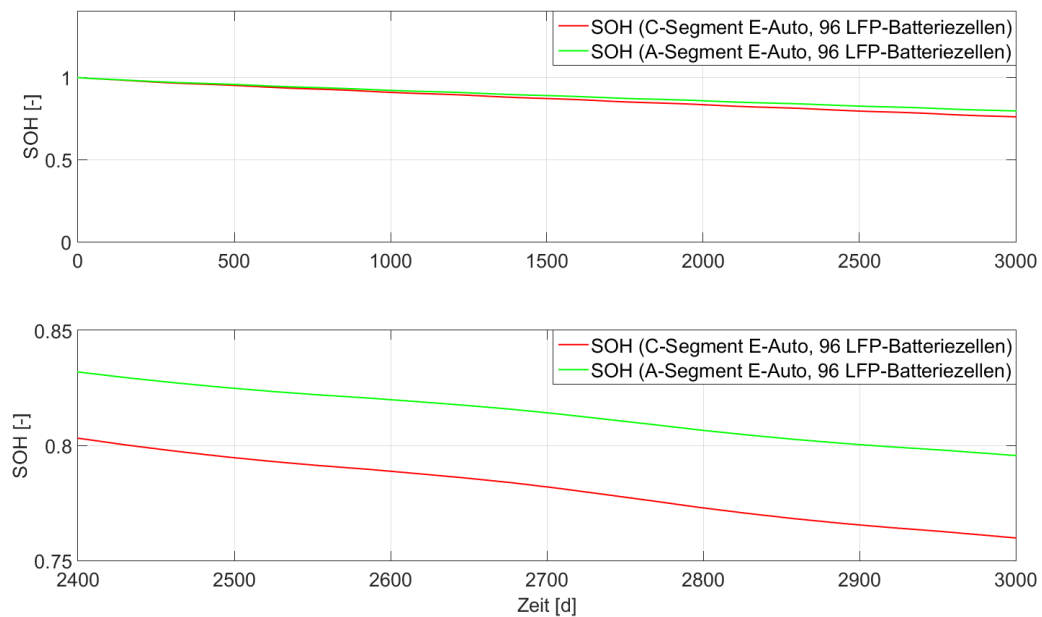


Abbildung 6.11: Gesundheitszustand SOH der LFP-Batteriezele des A- und C-Segment E-Autos mit jeweils 96 LFP-Batteriezele

Die LFP-Batteriezele des A-Segment E-Autos hat nach 2908 Tagen bzw. 7,97 Jahren das Ende ihrer Lebensdauer erreicht. Die LFP-Batteriezele des C-Segment E-Autos erreicht das Ende der Lebensdauer nach 2433 Tagen bzw. 6,67 Jahren. Somit ist die Lebensdauer der LFP-Batteriezele beim A-Segment E-Auto um 1,3 Jahre höher als beim C-Segment E-Auto, mit 96 LFP-Batteriezele in beiden Fällen.

Um die Reichweite und Kosten bei den beiden E-Autos vergleichen zu können, wird die Anzahl der LFP-Batteriezele schrittweise so oft erhöht und die Simulation erneut durchgeführt, bis mindestens die gleiche Lebensdauer erreicht wird. Durch die schrittweise Erhöhung der Anzahl der LFP-Batteriezele von 96 auf 116 für das C-Segment E-Auto wird eine Lebensdauer von 2986 Tagen bzw. 8,18 Jahren erreicht, Abbildung 6.12.

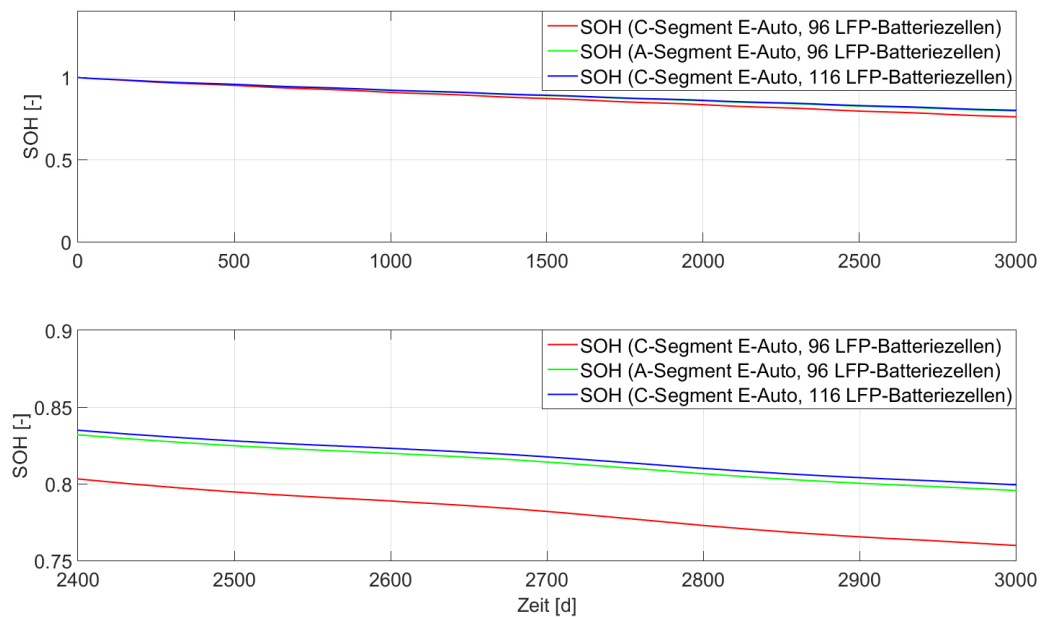


Abbildung 6.12: Gesundheitszustand SOH des A- und C-Segment E-Autos mit jeweils 96 LFP-Batteriezele sowie des C-Segment E-Autos mit 116 LFP-Batteriezele

Mit 116 LFP-Batteriezele ist die Lebensdauer der LFP-Batteriezele im C-Segment E-Auto sogar etwas höher als die Lebensdauer der LFP-Batteriezele im A-Segment E-Auto mit 96 LFP-Batteriezele.

6.2 Kosten der LFP-Batteriezele

In Beermann (2010) werden die Kosten im Jahr 2010 für eine Lithium-Ionen-Batterie pro 1 kWh mit 850 Euro angegeben, mit der Prognose, dass sich die Kosten in Zukunft auf 350 €/kWh reduzieren werden. Auch in Vollmer (2014) werden die Kosten für Lithium-Ionen-Batterien im Jahr 2020 auf 350 €/kWh prognostiziert.

Die in dieser Untersuchung verwendeten LFP-Batteriezele kosten jedoch in der Anschaffung 100 \$ pro Stück. Jede LFP-Batteriezele hat eine Energie von 0,16 kWh. Somit werden für 1 kWh Energie 6,25 Batteriezele benötigt. Die Gesamtkosten belaufen sich dadurch auf 625 \$/kWh oder ca. 559 €/kWh⁸. Diese Kosten beziehen sich allein auf die LFP-Batteriezele und nicht auf die Leistungselektronik, das Batteriemanagement-System oder die Kühlung.

⁸ Wechselkurs am 28.09.2015: 1 € = 1,1173 \$.

6.3 Gesamtauswertung der LFP-Batteriezele

Alle wichtigen Parameter der LFP-Batteriezele im A-Segment E-Auto mit 96 LFP-Batteriezele sowie der LFP-Batteriezele im C-Segment E-Auto mit 96 und 116 LFP-Batteriezele sind nachfolgend in Tabelle 6.4 zusammenfassend dargestellt.

Parameter	A-Segment E-Auto, 96 LFP-Batteriezele	C-Segment E-Auto, 96 LFP-Batteriezele	C-Segment E-Auto, 116 LFP-Batteriezele
Max. Stromamplitude Sommer (Tag 0) [A]	111	137	109
Max. Stromamplitude Winter (Tag 216) [A]	121	148	119,5
Temperaturdifferenz Sommer (Tag 0) [K]	1,9	2,7	1,78
Temperaturdifferenz Winter (Tag 216) [K]	4,35	6,35	4,15
DOD Sommer (Tag 0) [-]	0,408	0,475	0,391
DOD Winter (Tag 216) [-]	0,422	0,5	0,407
SOH = 0,8 nach XY Jahren [a]	7,97	6,67	8,18
Gesamte Fahrzeugreichweite [km]	128278	107324	131718
Kosten [\$]	9600	9600	11600
Fahrzeugreichweite/ Kosten [km/\$]	13,36	11,18	11,36

Tabelle 6.4: Auswertung der LFP-Batteriezele

Es wird deutlich, dass die maximale Stromamplitude der LFP-Batteriezele in allen E-Autos im Winter (Tag 216) um ca. 10 A höher ist als im Sommer (Tag 0). Dieser höhere Strom im Winter (Tag 216) ist auch die Ursache für die höhere Temperaturdifferenz der LFP-Batteriezele. Die Temperaturdifferenz der E-Autos erreicht im Winter ihr Maximum und liegt hier zwischen 4,35 K und 6,35 K.

Die LFP-Batteriezele in den verschiedenen E-Autos wird im Sommer und im Winter zwischen 0,391 und 0,5 DOD entladen. Die kürzeste Lebensdauer mit 6,67 Jahren hat die LFP-Batteriezele im C-Segment E-Auto mit 96 LFP-Batteriezellen. Die LFP-Batteriezele im A-Segment E-Auto mit 96 LFP-Batteriezellen hat eine Lebensdauer von 7,97 Jahren. In dieser Untersuchung hat die LFP-Batteriezele im C-Segment E-Auto mit 116 LFP-Batteriezellen die höchste Lebensdauer von 8,18 Jahren. Wird die Fahrzeugreichweite der E-Autos in ein Verhältnis zu den Kosten gesetzt, so wird deutlich, dass die LFP-Batterie des A-Segment E-Autos mit 96 LFP-Batteriezellen die höchste Reichweite mit 13,36 km/\$ erzielt. Die LFP-Batterie des C-Segment E-Autos mit 96 LFP-Batteriezellen liefert eine Reichweite von 11,18 km/\$. Wird die Anzahl der LFP-Batteriezellen beim C-Segment E-Auto von 96 auf 116 erhöht, so wird eine etwas höhere Reichweite von 11,36 km/\$ erreicht.

Schlussfolgernd geht mit der Erhöhung der Anzahl der LFP-Batteriezellen von 96 auf 116 im C-Segment E-Auto zwar auch eine Erhöhung von dessen Lebensdauer einher, jedoch wirkt sich diese nicht signifikant positiv auf das Verhältnis zwischen Reichweite und Kosten aus. Ein klarer ökonomischer Vorteil entsteht durch die Erhöhung der Anzahl der LFP-Batteriezellen also nicht. Demnach wird empfohlen, LFP-Batteriezellen generell in A-Segment E-Autos zu verwenden, da hier ein wesentlich besseres ökonomisches Verhältnis zwischen Reichweite und Kosten erzielt wird.

7 Implementierung des thermoelektrischen Modells in Matlab/Simulink

Das folgende Kapitel beschreibt den Export des thermoelektrischen Modells der LFP-Batterie, bestehend aus 96 LFP-Batteriezellen, von SimulationX nach Matlab/Simulink. Anschließend wird das Modell auf Echtzeitfähigkeit in Matlab/Simulink untersucht.

7.1 Modellexport von SimulationX nach Matlab/Simulink

Das in SimulationX erstellte thermoelektrische Modell der LFP-Batterie kann durch einen Export über eine S-function in Matlab/Simulink eingefügt werden, Abbildung 7.1.

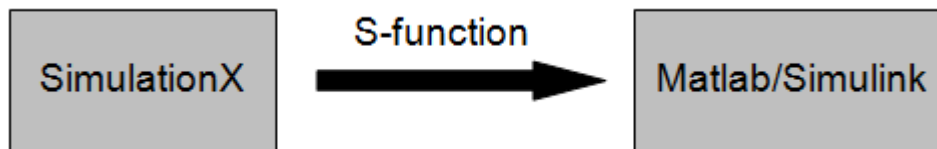


Abbildung 7.1: Modellexport von SimulationX nach Matlab/Simulink über S-function

Der Export ist sehr flexibel, hierbei gibt es einerseits die Möglichkeit, die entsprechenden Eingangsgrößen, wie Umgebungstemperatur und Wärmeleitkoeffizient etc., für die einzelnen LFP-Batteriezellen festzulegen. Andererseits können alle im Modell vorhandenen Ergebnisse, wie z. B. Spannung und Strom der LFP-Batteriezelle, angezeigt werden. Beide müssen beim Export von SimulationX nach Matlab/Simulink vorher festgelegt werden. Der Rest des Modells verhält sich wie eine „Blackbox“.

7.2 Überprüfung der Echtzeitfähigkeit in Matlab/Simulink

In der Arbeit von Scholz (2005) wird zwischen harter und weicher Echtzeit unterschieden. Bei der harten Echtzeit muss die Reaktion des Systems bzw. die Berechnung im thermoelektrischen Modell innerhalb eines vorgegebenen Zeitintervalls durchgeführt werden. Für die weiche Echtzeit gilt, dass die Einhaltung dieses Zeitintervalls zwar wichtig, aber eine gelegentliche Verletzung dieser Bedingung dennoch tolerierbar ist.

Um das thermoelektrische Modell auf harte Echtzeitfähigkeit zu prüfen, werden ein

Target-PC und ein Host-PC benötigt. Auf dem Host-PC sind das Programm Matlab/Simulink und ein Compiler installiert. Die Berechnung des thermoelektrischen Modells erfolgt auf dem Target-PC.

Es wird ein thermoelektrisches Modell mit insgesamt 96 LFP-Batteriezellen auf harte Echtzeitfähigkeit untersucht. Dabei ist die wichtigste Angabe die maximale Task Execution Time (TET), welche die maximale Berechnungsdauer eines kompletten Rechenzyklus angibt. Die maximale TET hängt von der Hardware des Target-PCs ab und steht als Vergleichswert für die harte Echtzeitfähigkeit. Zur Ermittlung der maximalen TET wird ein Target-PC mit einem Intel Pentium 4 (1,8-GHz-Prozessor) verwendet. Dabei beträgt die maximale TET des thermoelektrischen Modells 8,189 ms (Waheed 2014).

7.3 Implementierung in Echtzeit-Modellen von E-Autos

Am Lehrstuhl für Mechatronik an der Universität Duisburg-Essen wurden im Rahmen des Projekts DesignStudio NRW Modelle von E-Autos nach den Anforderungen und Bedürfnissen von Zielkunden für die Stadt 2030 entworfen. Diese Modelle sind an einem Fahrsimulator gekoppelt und können in Abhängigkeit der Eingaben des Fahrers, z.B. den Energieverbrauch berechnen (Proff; Schramm 2016).

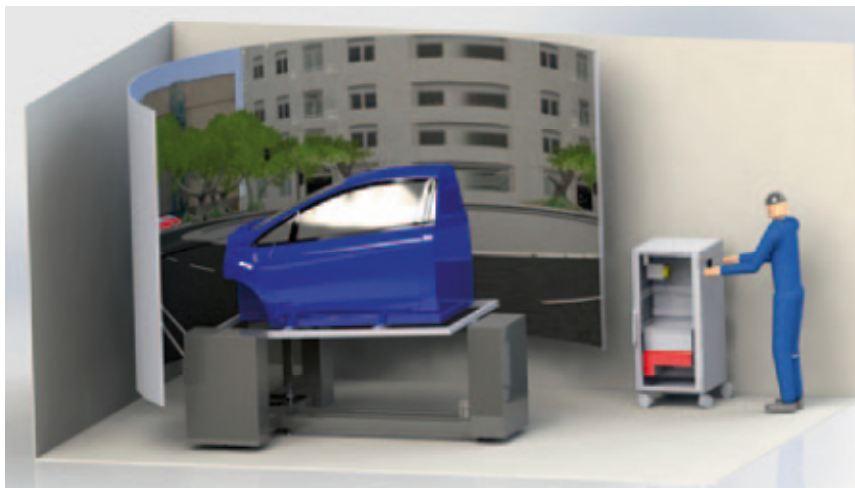


Abbildung 7.2: Fahrzeugsimulator (Proff; Schramm 2016)

Da während der Simulation durchgehend Interaktionen zwischen dem Fahrer und dem Modell des E-Autos stattfinden, wird dies auch in Echtzeit berechnet. Die in (Proff; Schramm 2016) verwendeten Modelle von E-Autos weisen ebenfalls Rechenzykluszeiten von wenigen Millisekunden auf.

Das in dieser Arbeit entwickelte Modell der LFP-Batterie wird in die zuvor genannte Modellarchitektur von E-Autos implementiert. Dadurch kann nun eine Aussage über die Lebensdauer, Kosten und Reichweite von LFP-Batterien in E-Autos unter realem Fahrverhalten prognostiziert werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein thermoelektrisches Modell einer LFP-Batterie einschließlich kalendarischer und zyklischer Alterung bei Temperaturen von 0 °C, 25 °C und 40 °C erstellt. Die elektrischen Parameter Kapazität, offene Klemmspannung sowie Lade- und Entladewiderstand wurden mittels des XCTS-Batterietestsystems erfasst. Es hat sich herausgestellt, dass die Kapazität der LFP-Batteriezelle mit sinkender Temperatur abnimmt. Der Lade- und Entladewiderstand steigt mit sinkender Temperatur an.

Die thermischen Parameter Wärmeleitkoeffizient, Wärmeübertragungszahl, Emissionskoeffizient, spezifische Wärmekapazität, Biotzahl und thermischer Kontaktwiderstand wurden unter Benutzung der Fachliteratur berechnet.

Zur Ermittlung der Parameter für die kalendarische und zyklische Alterung wurde ein Batterieprüfstand konzipiert und gebaut. An diesem Batterieprüfstand wurden die LFP-Batteriezellen zur Ermittlung der kalendarischen Alterung bei 0 °C, 25 °C und 40 °C und bei drei verschiedenen Ladezustandsbereichen (ΔSOC 1-0,8/ ΔSOC 0,8-0,5/ ΔSOC 0,5-0,2) gelagert. Die geringste kalendarische Alterung erfahren die LFP-Batteriezellen bei 0 °C und ΔSOC 0,5-0,2. Daher ist es sinnvoll, LFP-Batteriezellen, solange diese nicht benötigt werden, bei niedrigen Temperaturen und bei einem niedrigen Ladezustandsbereich von ΔSOC 0,5-0,2 zu lagern.

Zur Ermittlung der zyklischen Alterung wurden die LFP-Batteriezellen bei Temperaturen von 0 °C, 25 °C und 40 °C mit Entladeströmen von 25 A, 50 A, 100 A sowie bei drei verschiedenen DOD (0,2/ 0,5/ 0,8) belastet. Hier ist auffällig, dass die LFP-Batteriezellen bei sinkender Temperatur signifikant schneller altern. Die stärkste zyklische Alterung erfahren die LFP-Batteriezellen bei 0 °C. Die genannte kalendarische und zyklische Alterung der LFP-Batteriezellen wurde ebenfalls am XCTS-Batterietestsystem erfasst. Danach wurde ein semi-empirisches, thermoelektrisches Modell inklusive kalendarischer und zyklischer Alterung der LFP-Batteriezelle erstellt. Durch seine Modularität kann die Anzahl der LFP-Batteriezellen im Modell beliebig gewählt werden.

Anschließend wurde eine LFP-Batterie mit 96 LFP-Batteriezellen generiert. Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass diese LFP-Batterie einen sehr geringen Temperaturgradient innerhalb der Batterie aufweist. Aus diesem Grund wurde zur weiteren Simulation nur eine LFP-Batteriezelle betrachtet. Danach wurde das

thermoelektrische Modell der LFP-Batteriezelle, basierend auf dem R_{int} -Modell, mit Messungen verglichen und validiert. Das Ergebnis zeigt einen relativen Fehler bei der Spannung von 2,2 % bei 26 °C Umgebungstemperatur. Somit ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Modell sehr hoch.

Im Anschluss daran wurden in Advisor ein A-Segment und ein C-Segment E-Auto konfiguriert und mit einem vierfachen NEFZ belastet. Das sich hieraus ergebende Leistungsprofil wurde als Eingangsgröße für das thermoelektrische Modell der LFP-Batteriezelle verwendet, um die Lebensdauer sowie das Verhältnis zwischen Reichweite und Kosten für die E-Autos bestimmen zu können.

Nachfolgend wurde das Modell über eine S-function in Matlab/Simulink exportiert und auf Echtzeitfähigkeit überprüft. Dabei beträgt die maximale TET des thermoelektrischen Modells 8,189 ms. Dieses Modell wird in die bereits vorhandene Modellarchitektur von E-Autos an der Universität Duisburg-Essen am Lehrstuhl für Mechatronik implementiert.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in der Fachliteratur zahlreiche Forschungsarbeiten über die thermoelektrische Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien existieren. Viele Arbeiten untersuchen dabei Batteriezellen mit Kapazitäten im einstelligen Kapazitätsbereich und decken somit nur einen Teil des Spektrums unterschiedlicher Temperaturen ab, mit denen die Lithium-Ionen-Batterien belastet werden. Es sind keine Modelle bekannt, die ein thermoelektrisches Modell einer 50 Ah LFP-Batteriezelle inklusive der kalendarischen und zyklischen Alterung bei Temperaturen von 0 °C, 25 °C, 40 °C und für Ströme von 25 A, 50 A, 100 A sowie für drei verschiedenen Entladetiefen (0,2/ 0,5/ 0,8) beschreiben und dabei zusätzlich die Echtzeitfähigkeit untersuchen.

Es wurde gezeigt, dass das in dieser Arbeit entwickelte thermoelektrische Modell der 50 Ah LFP-Batteriezelle für Temperaturen zwischen 0 °C und 40 °C, Ströme zwischen 25 A und 100 A sowie Entladetiefen zwischen 0,2 bis 0,8 geeignet ist und dabei für die Echtzeitfähigkeit eine Zykluszeit von 8,189 ms aufweist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl ein Modell als auch ein Batterieprüfstand erstellt, welche hinsichtlich ihrer Flexibilität sehr vorteilhaft für weitere Untersuchungen sind. Zum einen kann mit diesem Modell bei bekanntem Leistungsprofil die Lebensdauer einer LFP-Batterie bis auf Zellebene ermittelt werden. Dadurch können das erstellte Modell und der Batterieprüfstand nicht nur für Fahrzeuge, sondern auch für alle anderen Anwendungen, in denen diese LFP-Batteriezellen verbaut sind, angewendet werden.

Zum anderen besteht die Möglichkeit, bei vorgegebener Lebensdauer eine LFP-Batterie für beliebige Anwendungen zu erstellen und zu simulieren, welche diese Anforderung erfüllt.

Diese Arbeit weist zudem auf das Untersuchungspotenzial für zukünftige Arbeiten hin. Die Testreihe wurde für die kalendarische und zyklische Alterung durchgeführt. Da die LFP-Batteriezellen bei der Testreihe zur zyklischen Alterung gleichzeitig auch kalendarisch gealtert sind, wurde bei dieser Testreihe die kalendarische Alterung subtrahiert, um ausschließlich die zyklische Alterung zu erhalten. Hierbei könnte der Frage nachgegangen werden, ob die LFP-Batteriezellen im Vergleich zur einfachen kalendarischen Alterung die gleiche kalendarische Alterung bei zyklischer Belastung erfahren.

Zusätzlich kann in einer weiteren Untersuchung geklärt werden, wie hoch die Genauigkeit des thermoelektrischen Modells der LFP-Batteriezelle bei unterschiedlichen Entladetiefen ist.

9 Literaturverzeichnis

- AKKU-abc (2013): Der Lithium Ionen Akku (Li Ionen Akku). Alles über Akkus und Akku Pflege, www.aku-abc.de/li-ionen-aku.php (zuletzt geprüft am: 2. Januar 2013).
- Andrleit, H; Bahr, A; Babies, H.G. (2013): *ENERGIESTUDIE 2014: Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen*.
- auto motor und sport (2011): Elektroauto-Reichweite im Winter. Bis zu 47 Prozent geringere Reichweite, <http://www.auto-motor-und-sport.de/news/elektroauto-reichweite-bis-zu-47-prozent-geringere-reichweite-im-winter-3295701.html> (zuletzt geprüft am: 21. Mai 2015).
- Auto NEWS (2010): Baugleicher Bruder des Citroën C-Zero und Peugeot iOn. Sauber teuer: Europaversion des Mitsubishi i-MiEV im Test.
- Beermann, M; Gerfried, J. (2010): *Quo vadis Elektroauto? Grundlagen einer Road Map für die Einführung von Elektro-Fahrzeugen in Österreich*.
- Bergman, T.L; Dewit, D.P; Lavine, A.S; Incropera, F.P. (2011): *Fundamentals of heat and mass transfer*, 7th ed., John Wiley & Sons, New Jersey.
- Böcker, J; Bösing, M. (2010): Elektrofahrzeuge. Bedeutung, Stand der Technik, Handlungsbedarf, VDE, p. 41.
- Brandt, S. (Ed.) (2013): *Datenanalyse für Naturwissenschaftler und Ingenieure*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Brill, U. and Sauer, D.U. (Eds.) (2006): *Impedanzspektroskopie Grundlagen und Anwendungen: Grundlagen der Impedanzspektroskopie für die Charakterisierung von Batterien*.
- Broussely, M. (Ed.) (2007): *Industrial Applications of Batteries: Chapter 4 – Traction Batteries. EV and HEV*, Elsevier.
- Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (2015): Energie der Zukunft. Eine Gesamtstrategie für die Energiewende, <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiewende/gesamtstrategie.html> (zuletzt geprüft am: 19. Mai 2015).
- Chanwoo, P; Jaura, A.K. (2003): Dynamic Thermal Model of Li-Ion Battery for Predictive Behavior in Hybrid and Fuel Cell Vehicles, *SAE Technical Paper*, Vol. 2286, pp. 13–20.
- Cheng, L; Ke, C. (2009): Research on thermo-physical properties identification and thermal analysis of EV Li-ion battery, pp. 1643–1648.
- Christophersen, J.P; Hunt, G.L; Bloom, I. (2007): *Battery Technology Life Verification Testing and Analysis*, http://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CDQQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.fuelcon.com%2Fcms%2Findex.php%3Fid%3D28%26file%3D1A611B0%26no_cache%3D1%26uid%3D32&ei=v9GVUrPPA4SHswab-4CoCA&usg=AFQjCNGxincTVdVQcmxQ836i3M1rpp6u1g&bvm=bv.57155469,d.bGE (zuletzt geprüft am: 2. Juli 2015).
- Creative Crash (2012): Mitsubishi i-MiEV USA 2012 3D Model, <http://www.creativecrash.com/3d-model/mitsubishi-i-miev-usa-2012-3d-model> (zuletzt geprüft am: 17. Juli 2015).
- Donner, S; Stratmann, A. (2015): Kyoto Protokoll, https://www.nachhaltigkeit.info/artikel/kyoto_protokoll_1108.htm (zuletzt geprüft am: 19. Mai 2015).
- Döppert, M. (2011): E-Mobility.

- Gehrmann, R. (2013): *Li-Ionen-Batterien*, Email, Bocholt.
- Gerschler, J.B; Kowal J; Sander, M. (2007): *High-spatial impedance-based modeling of electrical and thermal behavior of lithium-ion batteries - A powerful design and analysis tool for battery packs in hybrid electric vehicles*.
- Gerschler, J.B; Sauer, D.U. (2010): öffentlicher Teilbericht. Verbundprojekt: Entwicklung einer Lithium-Ionen-Batterie für automotive Anwendungen - LiHeBe.
- Guy (2013): BMW i3 Preis für Range Extender, News, Ausstattung, <http://www.goingelectric.de/2013/07/29/news/bmw-i3-range-extender-preis/> (zuletzt geprüft am: 29. Juli 2013).
- He, H; Xiong, R. (2011): Evaluation of Lithium-Ion Battery Equivalent Circuit Models for State of Charge Estimation by an Experimental Approach, *Energies*, Vol. 4 No. 12, pp. 582–598.
- Heide, F.G. (2014): Reichweite bricht ein. Elektroautos versagen bei Kälte, <http://www.handelsblatt.com/auto/test-technik/reichweite-bricht-ein-elektroautos-versagen-bei-kaelte/9284156.html> (zuletzt geprüft am: 21. Mai 2015).
- Herb, F. (2010): Alterungsmechanismen in Lithium-Ionen-Batterien und PEM-Brennstoffzellen und deren Einfluss auf die Eigenschaften von daraus bestehenden Hybrid-Systemen, Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Ulm, Ulm, Mai 2010.
- Jadidi, Y. (2011): *Advanced state prediction of lithium-ion traction batteries in hybrid and battery electric vehicle applications*, Expert-Verl., Renningen.
- Johnson, V. (2002): Battery performance models in ADVISOR, *Journal of Power Sources*, Vol. 110 No. 2, pp. 321–329.
- Johnson, V.H; Pesaran, A.A. (2000): *Temperature-Dependent Battery Models for High-Power Lithium-Ion Batteries, Presented at the 17th Annual Electric Vehicle*, Montreal, Canada.
- Jossen, A; Weydanz, W. (2006): *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 1st ed., Ubooks, Neusäß.
- Kassem, M; Bernard, J; Revel, R. (2012): Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 208, pp. 296–305.
- Kickelbick, G. (2008): *Chemie für Ingenieure*, Pearson, München.
- Kiel, M; Sauer, D.U. (2012): Impedanzspektroskopie an Batterien, www.embedded-world.eu/fileadmin/user_upload/pdf/batterie/Kiel_ISEA%20RWTH%20Aachen.pdf (zuletzt geprüft am: 7. Januar 2012).
- Schramm, D; Koppers, M. (Eds.) (2014): *Das Automobil im Jahr 2025, essentials*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden.
- LENNTECH (2015): Elektrische Leitfähigkeit des Wassers, <http://www.lenntech.de/anwendungen/reinstwasser/leitfaehigkeitsmessung/leitfahigkeit.htm> (zuletzt geprüft am: 29. Mai 2015).
- Liebl, J; Lederer, M; Rohde-Brandenburger, K; Biermann, J.-W; Roth, M; Schäfer, H. (2014): *Energiemanagement im Kraftfahrzeug: Optimierung von CO₂-Emissionen und Verbrauch konventioneller und elektrifizierter Automobile*, Springer Vieweg, Wiesbaden.
- Loges, A; Werner, D. (2013): Thermische Analyse und Thermomanagement von Li-Ionen Batterien für Hybrid- und Elektrofahrzeuge, www.tvt.uni-karlsruhe.de/342_488.php (zuletzt geprüft am: 11. März 2013).

- Marek, R; Nitsche, K. (2007): Praxis der Wärmeübertragung. Grundlagen, Anwendungen, Übungsaufgaben, *Praxis der Wärmeübertragung*.
- Mikolajczak, C. (2011): *Lithium-ion batteries hazard and use assessment*, Springer, New York.
- Nationale Plattform Elektromobilität (2014): *Fortschrittsbericht 2014 –Bilanz der Marktvorbereitung*.
- Nissan (2015): Preise und technische Daten, <http://www.nissan.de/DE/de/vehicle/electric-vehicles/leaf/prices-and-equipment/prices-and-specifications.html> (zuletzt geprüft am: 26. Mai 2015).
- Paul, S; Diegelmann, C; Kabza, H. (2013): Analysis of ageing inhomogeneities in lithium-ion battery systems, *Journal of Power Sources*, Vol. 239, pp. 642–650.
- Peters, A; Dütschke, E. (2010): *Zur Nutzerakzeptanz von Elektromobilität: Analyse aus Expertensicht*.
- Polifke, W; Kopitz, J. (2005): *Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden ; [mit Software Scilab]*, Pearson Studium, München, Boston [u.a.].
- Popp H; Dvorak, D; Niklas, C. (2014): *Lifetime Simulation of Different Lithium-Ion Batteries for Vehicle-to-Grid Application*, Vienna, Austria.
- Proff, H; Brand, M; Mehnert, K; Schmidt, J.A; Schramm, D. (2016): Elektrofahrzeuge für die Städte von morgen. Interdisziplinärer Entwurf und Test im DesignStudio NRW, *Elektrofahrzeuge für die Städte von morgen*.
- Retzbach, L. (2008): *Akkus und Ladetechniken*, Franzis-Verl., Poing.
- Ried, M. (2014): Lösungsraumanalyse für Plug-In-Hybridfahrzeuge hinsichtlich Wirtschaftlichkeit und Bauraumkonzept, Dissertation, Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2014.
- Sammer, G; Stark, J; Link, C. (2011): Einflussfaktoren auf die Nachfrage nach Elektroautos, *e & i Elektrotechnik und Informationstechnik*, Vol. 128 1-2, pp. 22–27.
- Schmidt, H. (2015): Worldwide Harmonized Light-Vehicles Test Procedure (WLTP) und Real Driving Emissions (RDE) – aktueller Stand der Diskussion und erste Messergebnisse, in Bargende, M., Reuss, H.-C. and Wiedemann, J. (Eds.), *15. Internationales Stuttgarter Symposium, Proceedings*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, pp. 1403–1411.
- Scholz, P. (2005): Echtzeit, Echtzeitsysteme, Echtzeitbetriebssysteme, in *Softwareentwicklung eingebetteter Systeme*, Xpert.press, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 39–73.
- Seisenberger, S; Ried, M; Reupold, P; Voigt, K.-I. (2012): Electric vehicles — A cost model of electric propulsion systems, Nuremberg, Germany, <http://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?arnumber=6425138> (zuletzt geprüft am: 30 November 2015).
- Sommer, M. (2012): Fahrbericht Tesla Model S. Blitzschneller Familienspaß aus der Steckdose, http://www.focus.de/auto/fahrberichte/tid-26312/tesla-model-s-parallelwelt-technische-daten_aid_773043.html (zuletzt geprüft am: 26. Mai 2015).
- Spech, M. (2014): BMW i3 Preise, http://www.t-online.de/auto/news/id_67085938/bmw-i3-preise-das-kostet-das-elektroauto.html (zuletzt geprüft am: 26. Mai 2015).
- spotpressnews (2013): Nissan macht dem Stromer Dampf, <http://www.motor-talk.de/news/nissan-macht-dem-stromer-dampf-t4586281.html> (zuletzt geprüft am: 28. Juni 2013).

- statista (2015): Monatliche Durchschnittstemperatur in Deutschland von Juli 2014 bis Juli 2015, <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/5564/umfrage/monatliche-durchschnittstemperatur-in-deutschland/> (zuletzt geprüft am: 31. Juli 2015).
- Statistisches Bundesamt (2015): *Preise: Daten zur Energiepreisentwicklung*, Wiesbaden.
- Thaer, A.D. (2015): Erschöpfung fossiler Energieträger, Bereitstellung erneuerbarer Energien, <http://www.agrar.hu-berlin.de/de/institut/departments/daoe/ress/problemorientierung/Problemdimensionen/energie> (zuletzt geprüft am: 23. Mai 2015).
- Uptmoor, F. (2011): Modellbildung und Simulation von Batterien in der Elektromobilität, Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Bremen, September 2011.
- Vezzini, A. (2014): *Konzeption eines Batterieprüfstandes*, persönliche Kommunikation, Bocholt.
- Voelcker, J. (2014): Tesla Model S Electric Car: What Has Changed Since 2012?, http://www.greencarreports.com/news/1092439_tesla-model-s-electric-car-what-has-changed-since-2012 (zuletzt geprüft am: 17. Juli 2015).
- Vollmer, P. (2014): Elektroautos: so sieht die Batteriewelt in Sieben Jahren aus, <http://green.wiwo.de/elektroautos-so-sieht-batteriewelt-in-sieben-jahren-aus/> (zuletzt geprüft am: 24. September 2015).
- Waheed, A., Koppers, M., Schramm, D. (2014): *Development and Verification of a Three-Dimensional and Real-Time Thermoelectric Model of a Lithium-Iron-Phosphate Battery*, 17. ITI Symposium, November 3-5, 2014, Dresden.
- Waheed, A. (2015): *Erfassung der kalendarischen und zyklischen Alterung einer 50 Ah Lithium-Eisenphosphat-Batteriezelle (LFP-Batteriezelle)*, <http://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-40210.xml>.
- Waheed, A.; Buß, K. (2016): *Modellierung und Validierung eines dreidimensionalen thermoelektrischen Modells einer 50 Ah Lithium- Eisenphosphat-Batteriezelle bei drei verschiedenen Umgebungstemperaturen im Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ)*, VDE/VDI Gesellschaft Mikroelektronik (Hg.) – AmE 2016 AUTOMOTIVE MEETS ELECTRONICS, Dortmund.
- Waheed, A., Buß, K. (2016): *Modellierung und Validierung eines dreidimensionalen thermoelektrischen Modells einer 50 Ah Lithium- Eisenphosphat-Batteriezelle bei drei verschiedenen Umgebungstemperaturen im Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ)*, Dortmund.
- Wallentowitz, H.; Freialdenhoven, A. (2010): *Strategien zur Elektrifizierung des Antriebstranges: Technologien, Märkte und Implikationen*, 1st ed., Vieweg + Teubner, Wiesbaden.
- Wang, J; Liu, P; Hicks-Garner, J; Sherman, E; Soukiazian, S; Verbrugge, M; Tataria, H; Musser, J; Finamore, P. (2011): Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 196 No. 8, pp. 3942–3948.
- Weltner, K. (Ed.) (2013): *Mathematik für Physiker und Ingenieure 2*, Springer-Lehrbuch, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Wendl, M. (2009): Abschätzung des künftigen Angebot-Nachfrage-Verhältnisses von Lithium vor dem Hintergrund des steigenden Verbrauchs in der Elektromobilität, Diplomarbeit, Fraunhofer-ISI, 2009.
- Yoshio, M; Brodd, R.J. (2009): *Lithium-ion batteries: Science and technologies*, Springer, New York, NY.

10 Anhang

10.1 Validierung Spannung, Strom, Temperatur bei 284,5 K

Nachfolgend ist der Vergleich zwischen Modell und Messungen der LFP-Batteriezelle hinsichtlich Zellspannung, -Strom und -Temperatur bei einer Umgebungstemperatur von 284,5 K (11,35 °C) dargestellt.

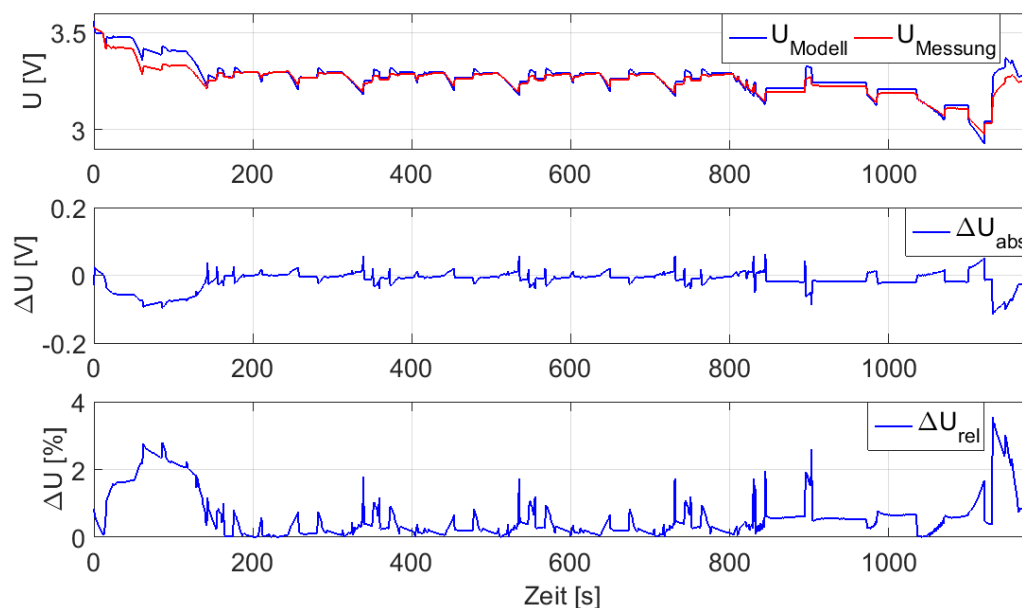


Abbildung 10.1: Spannungsverlauf Modell und Messung im NEFZ bei 284,5 K (11,35 °C)

Die höchste absolute Differenz der Spannung zwischen Modell und Messung ist Zeitpunkt 1130 s und beträgt -0,12 V. Der maximale relative Fehler liegt bei 3,5 %, Abbildung 10.1.

Die Abbildung 10.1 zeigt eine hohe Übereinstimmung des Stromes I zwischen Modell und Messung. Auch hier beträgt der maximale ΔI_{abs} des Stromes für nahezu die gesamte Zeitdauer 0 A. Nur für einen Bruchteil einer Sekunde gibt es während der gesamten Simulation gelegentlich Differenzen zwischen Modell und Messung zwischen -32,9 A und 20,7 A.

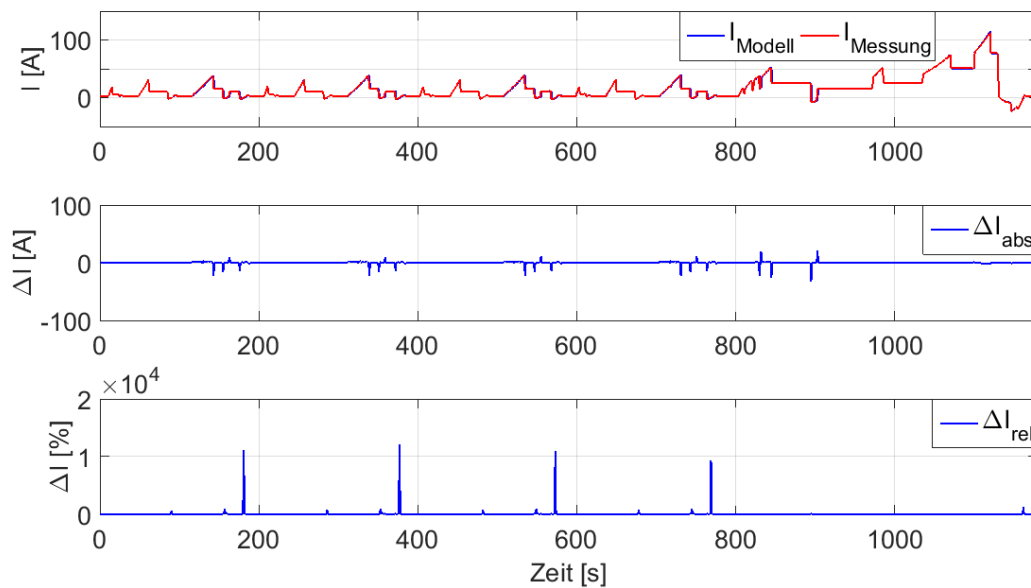


Abbildung 10.2: Stromverlauf Modell und Messung im NEFZ bei 284,5 K (11,35 °C)

In Abbildung 10.3 ist der ΔT_{abs} und ΔT_{rel} dargestellt. Die Messung und die Simulation starten bei 284,5 K (11,35 °C). In den ersten 800 s ist die Temperatur der Simulation und der Messung fast identisch. Erst nach 800 s weicht die Messung vom Modell ab. Am Ende des Zyklus zum Zeitpunkt 1130 s beträgt ΔT_{abs} zwischen Modell und Messung -0,89 K. Die maximale ΔT_{rel} über den gesamten Zyklus beträgt maximal 0,31 %

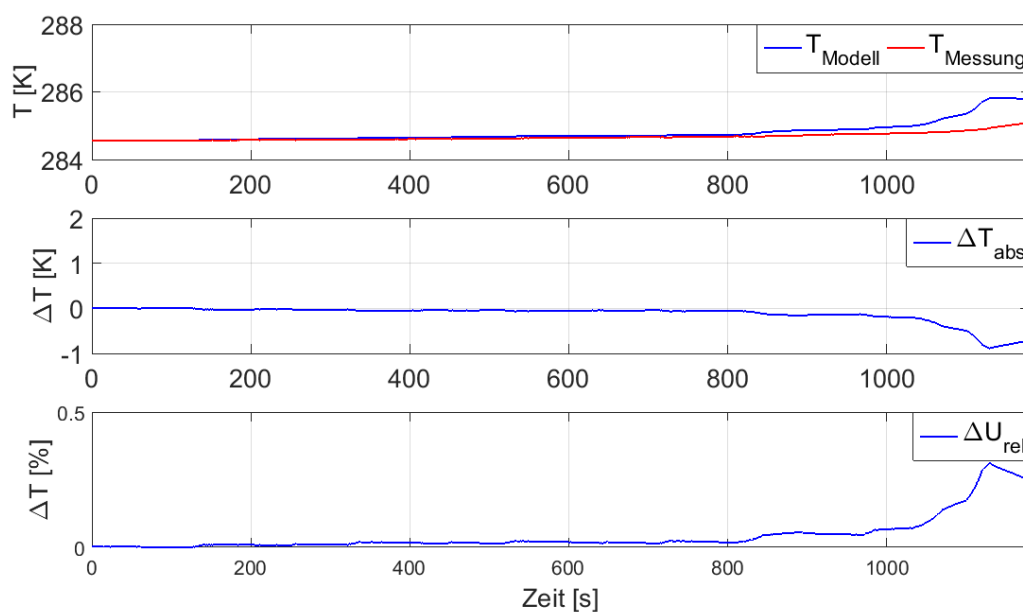


Abbildung 10.3: Temperaturverlauf Modell und Messung im NEFZ bei 284,5 K (11,35 °C)

10.2 Validierung Spannung, Strom, Temperatur bei 306K

Nachfolgend ist der Vergleich zwischen Modell und Messungen der LFP-Batteriezelle hinsichtlich Zellspannung, -Strom und -Temperatur bei einer Umgebungstemperatur von 306 K (32,85 °C) dargestellt.

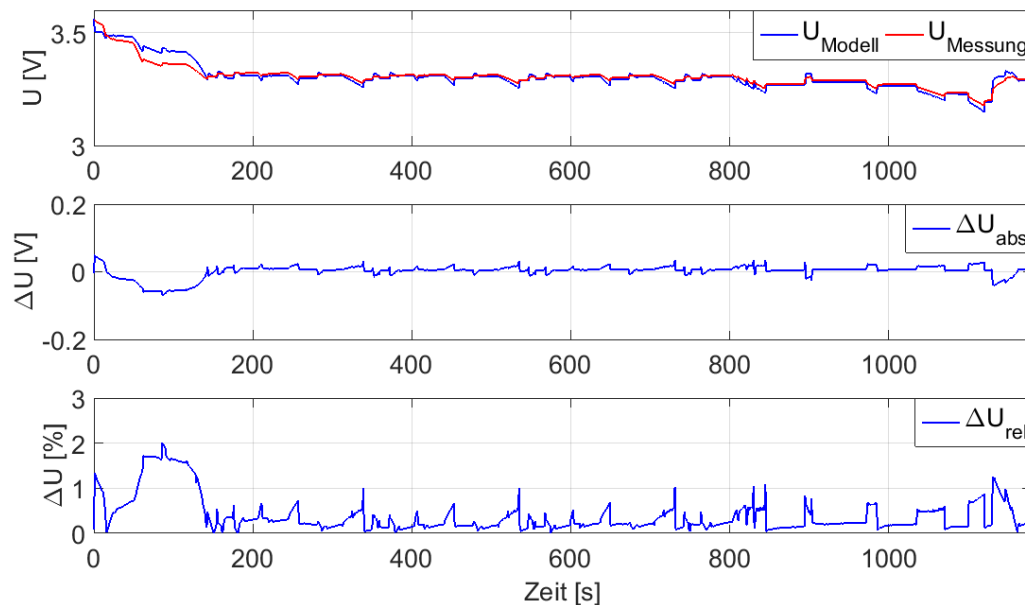


Abbildung 10.4: Spannungsverlauf Modell und Messung im NEFZ bei 306 K (32,85 °C)

Die höchste absolute Differenz der Spannung zwischen Modell und Messung ist Zeitpunkt 1130 s und beträgt -0,069 V. Der maximale relative Fehler liegt bei 2 %, Abbildung 10.4.

Die Abbildung 10.5 zeigt eine hohe Übereinstimmung des Stromes I zwischen Modell und Messung. Auch hier beträgt der maximale ΔI_{abs} des Stromes für nahezu die gesamte Zeitdauer 0 A. Nur für einen Bruchteil einer Sekunde gibt es während der gesamten Simulation gelegentlich Differenzen zwischen Modell und Messung zwischen -32,4 A und 20,5 A.

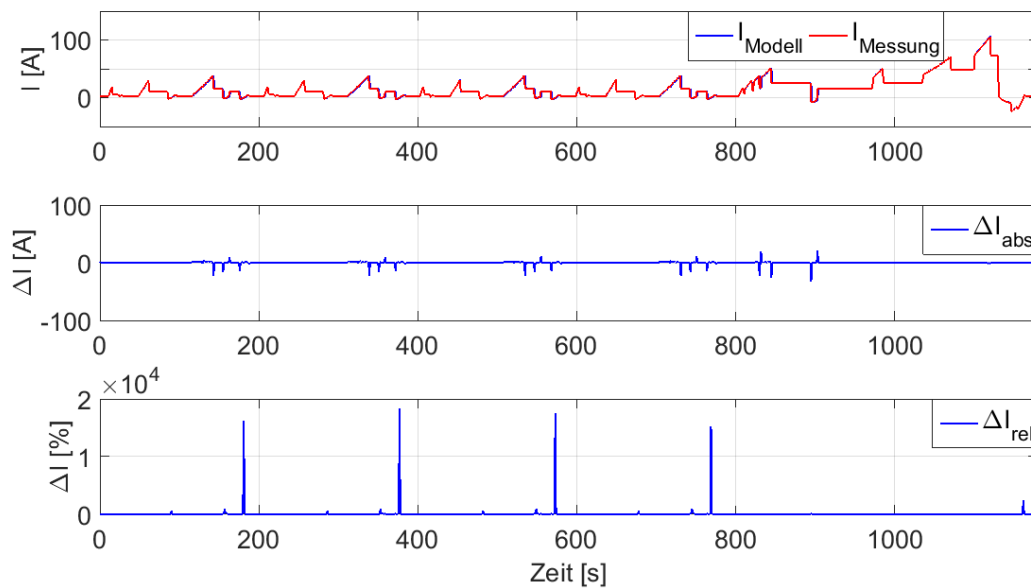


Abbildung 10.5: Stromverlauf Modell und Messung im NEFZ-Fahrzyklus bei 306 K (32,85 °C)

In Abbildung 10.6 ist der ΔT_{abs} und ΔT_{rel} dargestellt. Die Messung und die Simulation starten bei 306 K (32,85 °C). In den ersten 800 s ist die Temperatur der Simulation und der Messung fast identisch. Erst nach 800 s weicht die Messung vom Modell ab. Am Ende des Zyklus zum Zeitpunkt 1130 s beträgt ΔT_{abs} zwischen Modell und Messung -0,33 K. Die maximale ΔT_{rel} über den gesamten Zyklus beträgt maximal 0,11 %.

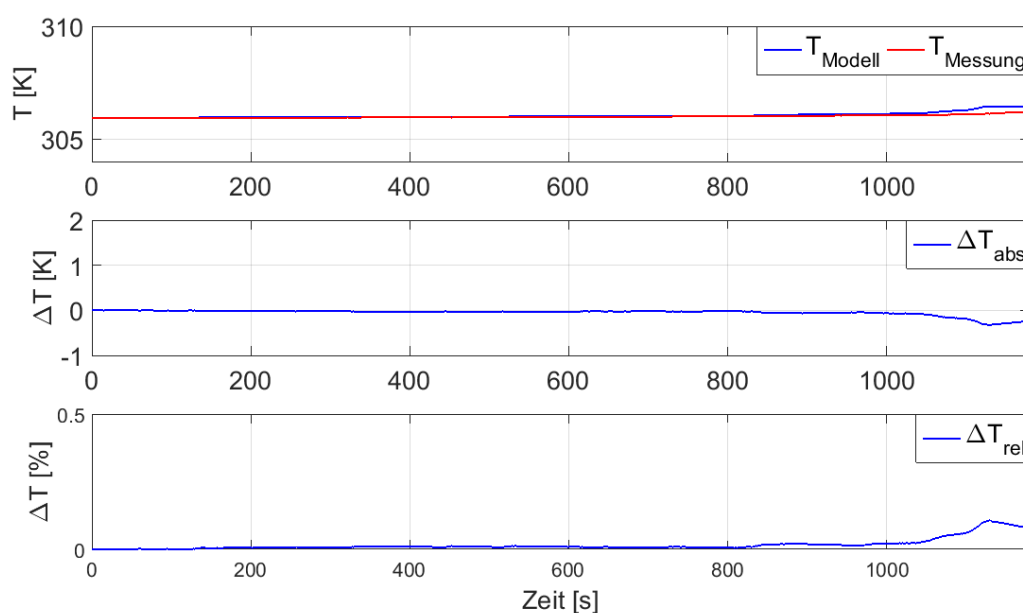


Abbildung 10.6: Temperaturverlauf Modell und Messung im NEFZ bei 306 K (32,85 °C)

0) und Winter (Tag 216)